

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO**

**NATÁLIA DE SOUZA PELINSON**

**ESTUDO DE TRATABILIDADE DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO  
SUBMETIDO À ELETRO-OXIDAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO A UM  
SISTEMA DE LODOS ATIVADOS OPERADO EM BATELADA**

**VERSÃO CORRIGIDA  
São Carlos  
2013**

Página intencionalmente deixada em branco.

**Natália de Souza Pelinson**

**ESTUDO DE TRATABILIDADE DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO  
SUBMETIDO À ELETRO-OXIDAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO A UM  
SISTEMA DE LODOS ATIVADOS OPERADO EM BATELADA**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento.

**Orientador: Prof. Tit. Jurandyr Povinelli**

**VERSÃO CORRIGIDA  
São Carlos  
2013**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

P381e Pelinson, Natália de Souza  
Estudo de tratabilidade de lixiviado de aterro  
sanitário submetido à eletro-oxidação como  
pré-tratamento a um sistema de lodos ativados operado  
em batelada / Natália de Souza Pelinson; orientador  
Jurandy Povinelli. São Carlos, 2013.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação  
e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento --  
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de  
São Paulo, 2013.

1. tratamento de lixiviado de aterro sanitário. 2.  
oxidação eletroquímica. 3. eletro-oxidação de  
poluentes. 4. lodos ativados operado em batelada. 5.  
tratamento combinado. I. Título.

## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **NATÁLIA DE SOUZA PELINSON**.

Título da dissertação: "Estudo de tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário submetido à eletro-oxidação como pré-tratamento a um sistema de lodos ativados operado em batelada".

Data da defesa: 08/11/2013

### Comissão Julgadora:

### Resultado:

Prof. Titular **Jurandy Povinelli (Orientador)**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Prof. Dr. **Luiz Antonio Daniel**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Prof. Dr. **Romeu Cardozo Rocha Filho**  
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADA

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Profa. Associada **Maria Bernadete A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:  
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

EESC/USP  
Serviço de Pós-Graduação  
Protocolado em 08/11/2013

Página intencionalmente deixada em branco.

*As pessoas nem sempre reconhecerão o que você fez  
ou quanto você se esforçou para fazer, muitas vezes  
só conseguirão ver o que você deixou de fazer.”*

Página intencionalmente deixada em branco.



## AGRADECIMENTOS

Peço desculpas pelo extenso agradecimento  
e por prováveis esquecimentos!

### *Aos amigos e familiares...*

Primeiramente, agradeço aos meus pais por me apoiarem até mesmo quando não concordam comigo. Por serem pessoas tão simples, bondosas e com tamanha força de vontade em buscar seus sonhos, dedicando seu tempo em ajudar a todos sempre que podem (e que não podem). Por cuidarem de mim (independente de merecimento). Amo muito vocês, por tudo que significam pra minha vida, pelo exemplo de vida e luta!

À minha irmã, Marília, pelo carinho e ótimo exemplo a ser seguido desde sempre e ao Fernando, pelo “carinho”, bom humor e por cuidar das minhas princesinhas!

Ao Vitor (Shiryu), por estar comigo sempre, por me disponibilizar a amizade mais sincera, apoio e amor infindáveis em todos os momentos (principalmente nos difíceis)! Obrigada pelas ajudas diretas e indiretas!

À Paula e à Nayara, amigas de UFV, pelos muitos compartilhamentos em todos os planos de nossas vidas, pela amizade, pelo respeito, por serem meus anjinhos e minhas irmãs de coração! Por perdoarem meus piores defeitos e não me abandonarem!

À Lorena Secchin, amiga de UFV e de USP, que me recebeu tão bem em São Carlos, que tornou meu primeiro ano de mestrado muito mais agradável, agradeço de coração pela ótima convivência, por ter dividido comigo seu tempo carinho!

Aos demais amigos de Viçosa, principalmente à Catharina, Ana Paula Faria, Gabrielle, Ulisses, Sara, Renattys, Camilo, Beleiza, Cocó, e Isabella, por todo apoio independente de tempo, silêncios e distâncias. E também aos meninos de CCP da UFV (Tubaina, Minhoca, Tcholinha, Chinelo, Coelhinho, Paulim, Guinerd, Chicó e os não citados) que ainda hoje fazem falta em meus almoços, por suas “guitarras de bambus” e piadas memoráveis!

Às amigas que me acolheram em Piracicaba durante o semestre que cursei disciplina, Carina Anoni e Bruna Botin, pelo compartilhamento sincero de seus dias.

Aos monitores do PAE e ótimas companhias: Seu Jorge, Samuel, Araceli, Gabriela, Vanessa, Mariângela, Leilane e Natália Fisher. Lembrarei com carinho os ótimos momentos!

Ao Gabriel, pela paciência em transmitir conhecimentos de forma sincera com atenção, bom humor e educação, tornando viável a realização da pesquisa e me

apresentando aos demais alunos de pós-graduação do LAPE/UFSCar: Yves, Roger, Naihara, Daiane, e Pâmela, pelos ótimos momentos, que agradeço imensamente por formarem o grupo de pesquisa com qualidades imensuráveis e terem me recebido tão bem! Sem vocês minha pesquisa não teria sido tão prazerosa nem proveitosa academicamente!

Aos meninos que me ajudaram quando estive sem lar! Vinícius (Bidjei), Felipe (Seu Jorge), Fernando (Tchê), Felipe, Murilo, Araceli, Tácyo e Fernanda (Fê) por me acolherem em suas respectivas casas, por me proporcionarem muitos momentos de crescimento e alegria!

Às minhas Repúblicas de Estudantes! Às meninas de São Carlos: Regiane, Joyce, Mayra, Dani, Joicy, Gleice e Glenda; pelos ótimos momentos, por serem amigas acima de tudo! Aos meninos: Rodrigo, Francisco, Marcos e Diego(s); obrigada pela convivência neste último ano! E obviamente, às minhas amigas de viçosenses: Dê, Lora, Laurinha, Cá, Dessa, Dany, Camis, Val, Joana, Jezuele e Nay; guardo comigo os aprendizados com carinho e saudades infinitos!

Aos “meninos” do SHS: Gabriela, Luciano, Ana Paula, Celi, Fer, Tácyo, Jairo, Bruno(s), Bidjei, Samuel, Paulinho, Ju, Dêssa, Rapha, Gabs, Karen, Ju & Davi, Marjolly & Leandro e tantos outros, pelas risadas, pelos lanches e (até) pelo estudo compartilhado na UTI!

Aos novos amigos, pela agradável convivência em São Carlos... Em treinos do CEFER, em aulas, nos almoços/jantares do bandeirão, em ocasiões diversas...

À Juliana Resende, que por alguns meses tornou meus almoços, cafés e treinos no CEFER muito mais divertidos, por me ajudar na reta final e “brigar” comigo de uma maneira fofa e MUITO útil, sem julgamentos ou palavras duras.

À Mari (Mariângela Spadoto), pelo apoio, compreensão e respeito sempre. Dificuldades e felicidades divididas trazem muitas coisas boas para minha vida!

Às minhas queridas de Oratória, que tão feliz me fazem com nossa amizade: Gabi, Juliana, Alessandra, Patrícia e Fran! Obrigada por tudo, vocês foram um verdadeiro presente em minha vida!

E aos anjos que me presenteiam constante e diariamente com muito amor e alegria: Kako, Mel, Luna, Zupa, Petit, Nino, além dos meus 7 monstrinhos, da Jady e da Kiki!... E outros que mesmo sem muito contato, mudam meu humor e minha disposição ao longo das dificuldades do caminho!

Meus amigos e familiares foram essenciais após o roubo do meu notebook; a falta de backup do meu poderia ter destruído meu mestrado, mas eu tive apoio e força (até de onde não esperava) que engrandecem meus agradecimentos...

## *Academicamente...*

Agradeço ao professor Jurandyr Povinelli, pela orientação, compreensão, paciência e dedicação tão importantes ao longo da minha pesquisa de mestrado! Mesmo que eu não tenha facilidade nem em pedir ajuda, muito me ajudou tamanha disponibilidade!

Ao professor Luiz Antônio Daniel; por ser o profissional que é, por seu apoio, ensinamentos, disponibilidade em ajudar e ainda por ter me aceitado como monitora do Programa de Aperfeiçoamento do Ensino (PAE).

Aos professores do Laboratório de Eletroquímica Ambiental (LaPE/UFSCar): professor Romeu, professora Sônia e professor Nerilso; por me permitirem utilizar suas instalações, dividirem seus intervalos de cafezinhos, por terem me recebido com tamanha disponibilidade, principalmente ao professor Romeu que foi essencial na breve passagem pela eletroquímica e me ajudou em toda minha pesquisa. Ao grupo de pesquisa do LaPE pela ajuda no entendimento de conceitos (novos pra mim) e pela recepção no seu local de trabalho!

Aos orientados do professor Jurandyr e do professor Luiz Daniel, em especial, ao Luciano, que me permitiu acompanhar sua pesquisa no laboratório, contribuindo para meu crescimento pessoal e profissional. À Ludimila, que me ajudou com instruções e dicas bem importantes, mesmo após o término de sua pesquisa. À Araceli e à Gabriela, que tornaram meu trabalho na reta final um pouco mais leve com companheirismo dentro e fora das esferas da USP! E ao Raphael, por ser disposto a ajudar e ser um exemplo profissional!

Aos professores Marcos Lanza, Eny e Romeu, pelas conversas de grande utilidade no plano de mestrado, principalmente quanto aos conhecimentos de química.

À banca do exame de qualificação (professor Romeu e professor Luiz Daniel) por suas importantes considerações para a realização de melhorias no projeto de mestrado.

À professora Liséte Celina Lange, da UFMG, por seus preciosos ensinamentos, profissionalismo, educação e disponibilidade em me receber em todos os momentos que a procurei!

Aos professores da graduação (UFV) e também do mestrado (USP), que propiciaram ensinamentos teórico-práticos essenciais para nosso crescimento profissional.

Aos técnicos! No Laboratório de Saneamento: Paulo, Júlio, Cidinha, Natália, Sabrina, Bianca e Aline, pela ajuda nas análises. No LATAR, à Teresa pela ajuda! À Eloisa Pozzi, por todos os ensinamentos microbiológicos essenciais ao meu trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa – FAPESP pelo auxílio financeiro concedido pelo Processo **2010/51955-2** (Auxílio à Pesquisa), para realização do trabalho por mim desenvolvido.

### *Adicionalmente...*

Aos instrutores e participantes do curso de Educação Ambiental oferecido pela UFSCar, que proporcionaram momentos de discussão e crescimento além da minha “caixinha” acadêmica, mesmo que eu não tenha conseguido concluir o curso foi uma experiência muito importante para mim.

Às “meninas” do departamento: Sá, Pavi, Fernanda, Flávia e Valderês, por executarem seus trabalhos de maneira satisfatória e prestativa aos alunos da pós-graduação do SHS. Em especial à Rose, por sua positividade e disponibilidade em todas as dificuldades!

Às “meninas” da limpeza: Damiana, Mari e Silvana, que tornaram meus dias mais organizados na USP, principalmente em nossa querida sala de estudo (UTI)!

Ao André (técnico de informática) e Valdecir (impressão/desenho) por nos ajudarem sempre quando solicitados, com muita dedicação e paciência.

Ao Roberto Bérghamo e ao Alcino pelas ajudas com os reatores, por serem técnicos muito dispostos a ajudar, mesmo em horários não desejáveis!

À Juliana, técnica do laboratório de ensino pela ajuda na realização das atividades ao longo das disciplinas em que estagiei pelo PAE e por ensinamentos tão importantes.

Aos professores/instrutores de: yoga, inglês, pilates, treino do CEFER... Sem dúvida contribuíram para que meu corpo e mente aguentassem muito além do que eu pensava ser capaz.

*Enfim, quero agradecer a todos aqueles que, mesmo indiretamente, me ajudaram na finalização do meu mestrado... . Independente da presença material, agradeço sincera e imensamente por terem feito parte do meu trabalho, do meu cotidiano e da minha “vida”!*

*Muito obrigada!*

*Nathee.*

PELINSON, N. S. **Estudo de tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário submetido à eletro-oxidação como pré-tratamento a um sistema de lodos ativados operado em batelada.** 2013. 132p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2013.

**RESUMO** - O lixiviado de aterro sanitário é um efluente gerado a partir da mistura de líquidos produzidos na degradação de resíduos sólidos e a água pluvial que infiltra o depósito de material. Estudos na literatura, abordando tratamento de lixiviados de aterro sanitário, indicam que os processos biológicos podem não ser suficientes para que os padrões de lançamento vigentes na legislação sejam cumpridos. Neste contexto os processos oxidativos avançados estão sendo apontados como uma alternativa atrativa para efluentes que apresentam baixa biodegradabilidade. A presente pesquisa objetivou avaliar, em escala de bancada, a tratabilidade do lixiviado de aterro sanitário com aplicação do tratamento de oxidação eletroquímica seguida pelo tratamento biológico de um sistema de lodos ativados operado em batelada. A eletro-oxidação promove a remoção ou degradação de espécies poluentes, direta ou indiretamente, por meio de processos que não necessitam de adição de grandes quantidades de produtos químicos. Nos ensaios realizados com lixiviado bruto e com lixiviado alcalinizado submetido ao tratamento físico-químico de *air stripping* não houve necessidade de adicionar eletrólitos suporte para a oxidação química ocorrer e ao longo de tais ensaios a matéria foi mensurada quanto à DQO, COT e COD. Quando aplicada a eletro-oxidação no lixiviado bruto (sem tratamento prévio), houve 87% de remoção de DQO utilizando o anodo DDB com aplicação de  $48 \text{ A h L}^{-1}$  (densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e 65% de remoção da DQO quando utilizado o anodo DSA, nas mesmas condições. Analogamente, foram obtidos valores percentuais de remoção de COT de 70 e 60%, respectivamente e ainda 61 e 67% em relação ao COD. A fim de se complementar os estudos quanto à atuação da eletroquímica no tratamento do lixiviado de aterros sanitários, o efluente eletro-oxidado foi adicionado a um sistema de lodos ativados em duas proporções volumétricas distintas (2,5 e 5%) combinadas com esgoto sanitário (97,5 e 95%, respectivamente). Para controle e possível análise na eficiência, foram realizados ensaios com lixiviado bruto (5% de lixiviado bruto e 95% de esgoto sanitário) e somente esgoto sanitário (100%). Foram obtidos valores de remoção de DQO de: 75% em condição 100% esgoto sanitário, 64% com adição 2,5% de lixiviado eletro-oxidado, 57% com adição de 5% de lixiviado eletro-oxidado e 38% com adição de 5% de lixiviado bruto, além de valores percentuais de remoção de COT em cerca de 56, 52, 47 e 37%, respectivamente. E ainda foram obtida remoções nos valores de DBO na ordem de 91, 87, 64 e 24%, respectivamente. De forma geral, o sistema combinado proposto atingiu eficiências consideráveis e se mostrou compatível com o intuito de se estudar o aumento da tratabilidade por meio da aplicação de processos eletroquímicos em lixiviado bruto.

**PALAVRAS-CHAVE:** tratamento de lixiviado de aterro sanitário, oxidação eletroquímica, lodos ativados operado em batelada, tratamento combinado.

PELINSON, N. S. **Study treatability of landfill leachate subjected to electro-oxidation as a pretreatment to an activated sludge batch system.** 2013. 132p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP.

**ABSTRACT** – The landfill leachate is a wastewater generated from the mixture of liquids produced in the degradation of solid waste and rainwater that infiltrates the landfill. Studies in the literature approaching the treatment of landfill leachate indicate that biological processes may not be sufficient for the discharge standards prevailing in the present legislation. In this context the advanced oxidation processes (AOP) are being singled out as an attractive alternative for wastewater with a low biodegradability. This study aimed to evaluate, in a bench scale treatability of landfill leachate treatment with application of electrochemical oxidation followed by biological treatment of an activated sludge batch system. The electro-oxidation promotes the removal or degradation of pollutants species directly or indirectly, through processes which do not require addition of large amounts of chemicals. For tests with raw leachate and leachate with alkaline subjected to physico-chemical treatment of air stripping, there was no need to add support for electrolytes and chemical oxidation occurs over such trials the subject was measured as the COD, TOC and DOC. When applied the electro-oxidation in the raw leachate (without treatment) was reached 87% for COD removal using the DDB anode with the application of  $48 \text{ L h}^{-1}$  (current density  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ) and 65% COD removal when using the DSA anode under the same conditions. Similarly, the percentage values of TOC removal are 70 and 60 % respectively and also 61 and 67% compared to the DOC was obtained. In order to complement the studies regarding the performance of the electrochemical treatment of landfill leachate, the electro-oxidized effluent was added to an activated sludge system in two different volume ratios (2,5 and 5%) combined with sewage (97.5 and 95%, respectively). For control and possible efficiency analysis, testing with raw leachate (5% and 95 % crude leachate sanitary sewer) and only sanitary wastewater (100 %) were performed. Values of COD removal was obtained: 75% in 100% sewage condition, 64% with addition of 2,5% leachate electro- oxidized , with 57% addition of 5% leachate electro- oxidized and 38% with the addition of 5% raw leachate , and percentage values of TOC removal by about 56, 52, 47 and 37% , respectively. And BOD removal values were obtained in the order of 91, 87, 64 and 24%, respectively. In general, the proposed combined system has achieved considerable efficiency and proved to be compatible with the aim of studying the increased tractability through the use of electrochemical processes raw leachate.

**KEY-WORDS:** treatment of landfill leachate, electrochemical oxidation, activated sludge, combined treatment.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
A/M	Alimento-microrganismo
AOV	Ácidos orgânicos voláteis
AT	Alcalinidade total
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Coliformes Termotolerantes
CV	Coeficiente de variação
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DBO <sub>5</sub>	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
EPS	Substâncias poliméricas extracelulares
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
ES	Esgoto Sanitário
HS	Substâncias húmicas
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
IVL	Índice Volumétrico do lodo
LAS	Lixiviado de Aterro Sanitário
LPB	Laboratório de Processos biológicos
LATAR	Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Água
MG	Minas Gerais
N-NH <sub>3</sub>	Nitrogênio amoniacal
NAT	Nitrogênio Amoniacal total
ND	Não detectável
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrito
NTK	Nitrogênio total Kjeldahl
OD	Oxigênio Dissolvido
PROSAB	Programa de pesquisas de Saneamento Básico
RJ	Rio de Janeiro
RS	Rio Grande do Sul
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SHS	Departamento de Hidráulica e Saneamento
SP	São Paulo

ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
SSF	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos fixos
TDH	Sólidos suspensos voláteis
TCO	Taxa de Consumo de Oxigênio
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
USEPA	Environmental Protection Agency (United States)



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Destinação final de RSU no ano de 2011. Fonte: ABRELPE, 2011 (adaptada).....	4
Figura 2 – Diagrama esquemático de um aterro sanitário. Fonte: IPT/CEMPRE (2000). .....	8
Figura 3 – Esquema com as principais estruturas de um aterro sanitário. Fonte: (CAMPOS, 2011). .....	9
Figura 4 – Esquema simplificado da utilização de tratamentos biológicos em processos combinados, visando: (a) o aumento da biodegradabilidade e melhor aproveitamento da oxidação biológica ou (b) o consumo de matéria orgânica que poderia ser prejudicial em outros processos de tratamento. ....	20
Figura 5 – Esquema simplificado de um sistema de lodos ativados convencional. Fonte: Adaptado de Von Sperling (2002). .....	21
Figura 6- Cinética da eletrocoagulação e como as diferentes áreas podem interagir durante o processo. Fonte: (Holt, Barton e Mitchell, 2005).....	29
Figura 7– Caminhos de degradação de poluentes utilizando a oxidação eletroquímica (a-oxidação indireta e b - oxidação direta). Fonte: adaptada a partir de Deng e Englehardt (2007). .	31
Figura 8 – Fluxograma das atividades realizadas na pesquisa de eletro-oxidação seguida de um sistema de lodos ativados operado em bateladas.....	44
Figura 9 – Células do aterro sanitário de São Carlos e as lagoas nas quais o lixiviado drenado do maciço de resíduos é encaminhado. ....	46
Figura 10 – Fluxograma esquemático do sistema de eletro-oxidação. Fonte: Adaptado de Pereira (2011). .....	49
Figura 11– Célula compartimentada em quatro reatores operados em sistema de batelada quando utilizado apenas os drenos inferiores ou em fluxo contínuo utilizando também os drenos superiores. Sendo (a) a perspectiva do reator de lodos ativados em escala de bancada (ALBUQUERQUE, 2012) e (b) a vista lateral do reator de lodos ativados com suas respectivas dimensões e detalhes de construção (TURETTA, 2011). ....	53
Figura 12 – Decaimento do DQO nos ensaios com efluentes sintéticos ao longo da eletro-oxidação utilizando eletrodo DDB (ensaios ES1 a ES6) e eletrodo DSA (ensaios ES7 a ES9) com a aplicação de $24 \text{ A h L}^{-1}$ em três tipos de efluentes, todos com $3000 \text{ mg L}^{-1}$ de substâncias húmicas (SH) e NaCl nas concentrações, respectivas: (a) $0 \text{ mg L}^{-1}$ nos ensaios ES1, ES2 e ES7; (b) $1200 \text{ mg L}^{-1}$ nos ensaios ES3, ES4 e ES8; e $3000 \text{ mg L}^{-1}$ nos ensaios ES5, ES6 e ES9. ....	60
Figura 13 – Decaimento do COT nos efluentes sintéticos ao longo dos ensaios de eletro-oxidação utilizando eletrodo DDB (ensaios ES1 a ES6) e eletrodo DSA (ensaios ES7 a ES9) com a aplicação de $24 \text{ A h L}^{-1}$ em três tipos de efluentes, todos com $3000 \text{ mg L}^{-1}$ de substâncias húmicas (SH) e NaCl nas concentrações, respectivas: (a) $0 \text{ mg L}^{-1}$ nos ensaios ES1, ES2 e ES7; (b) $1200 \text{ mg L}^{-1}$ nos ensaios ES3, ES4 e ES8; e $3000 \text{ mg L}^{-1}$ nos ensaios ES5, ES6 e ES9. ....	60
Figura 14 – Afluentes e efluentes ao processo eletroquímico, sendo que a imagem (a) se refere ao efluente sintético 1 com $3000 \text{ mg L}^{-1}$ de ácidos húmicos e $0 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl, a imagem (b) se refere ao efluente sintético 2 com $3000 \text{ mg L}^{-1}$ de ácidos húmicos e $1200 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl e a imagem (c) se refere ao efluente sintético 3 com $3000 \text{ mg L}^{-1}$ de ácidos húmicos e $3000 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl.....	61

Figura 15 – Valores de cor aparente representando visualmente uma remoção pouca significativa nos ensaios com efluente sintético com diferentes concentrações de cloretos e concentração fixa de SH.....	62
Figura 16 – Representação gráfica do decaimento da DQO bruta em ensaios eletroquímicos nas seis diferentes condições testadas. ....	67
Figura 17– Decaimento relativo de DQO bruta em ensaio eletroquímico utilizando eletrodo DDB: condição A utilizando lixiviado bruto e densidade de corrente de 50 mA cm <sup>-2</sup> ; condição B utilizando lixiviado bruto e densidade de corrente de 100 mA cm <sup>-2</sup> ; e condição C com lixiviado alcalinizado e pré-tratado por air stripping e densidade de corrente de 100 mA cm <sup>-2</sup> . ....	68
Figura 18 – Decaimento relativo de DQO bruta em ensaio eletroquímico utilizando eletrodo DDB: condição D utilizando lixiviado bruto e densidade de corrente de 50 mA cm <sup>-2</sup> ; condição E utilizando lixiviado bruto e densidade de corrente de 100 mA cm <sup>-2</sup> ; e condição F com lixiviado alcalinizado e pré-tratado por air stripping e densidade de corrente de 100 mA cm <sup>-2</sup> . ....	68
Figura 19 – Os valores de DQO solúvel foram analisados antes e após cada ensaio.....	70
Figura 20 – Decaimento do carbono orgânico dissolvido em ensaios eletroquímicos utilizando eletrodo DSA e DDB.....	71
Figura 21- Decaimento do carbono orgânico total em ensaios eletroquímicos (valores médios) por condição.....	73
Figura 22– Decaimento do carbono orgânico total em ensaios eletroquímicos utilizando eletrodo DDB. ....	74
Figura 23– Decaimento do carbono orgânico total em ensaios eletroquímicos utilizando eletrodo DSA.....	75
Figura 24 – Representação gráfica do decaimento da concentração de cloretos nas seis diferentes condições estudadas em reatores eletroquímicos. ....	79
Figura 25 – Remoção de cloretos utilizando o eletrodo DDB para tratamento de lixiviado (bruto nas condições A e B; pré-tratado por air stripping na condição C).....	80
Figura 26 – Remoção de cloretos utilizando o eletrodo DSA para tratamento de lixiviado (bruto nas condições D e E; pré-tratado por air stripping na condição F). ....	81
Figura 27 – Monitoramento dos valores de cloro livre pelo método de DPD colorimétrico para ensaios com baixa geração. ....	82
Figura 28 – Monitoramento dos valores de cloro livre pelo método de DPD colorimétrico para ensaios com alta geração. ....	82
Figura 29 – Afluentes e efluentes ao processo eletroquímico, sendo que a imagem (a) se refere ao ensaio L3 da condição A; a (b) corresponde ao Ensaio L13 da condição E; a (c) corresponde ao ensaio L7 da condição B; a (d) corresponde ao Ensaio L14 da condição F; a (e) corresponde ao ensaio L9; e a (f) por fim, se refere, ao Ensaio L10 da condição D. ....	83
Figura 30 – Decaimento da cor aparente em ensaios nas seis condições de eletrólise propostas. .83	
Figura 31 – Alíquotas retiradas no decorrer do ensaio L7, demonstrando que a descoloração foi atingida de forma contínua e gradual. ....	84
Figura 32- Alíquotas retiradas dos ensaios: (a) com lixiviado bruto no ensaio L4; (b) com lixiviado alcalinizado pré-tratado por air stripping no ensaio L9; e (c) com lixiviado bruto no ensaio L11. ....	84
Figura 33 – Decaimento da cor verdadeira em ensaios nas seis condições de eletrólise propostas.87	

Figura 34 – Decaimento de cor verdadeira relativa ao longo dos ensaios nas diferentes condições estabelecidas.....	87
Figura 35 – Alcalinidade total medida antes e após os ensaios de oxidação eletroquímica, apenas os ensaios utilizando lixiviado pré-tratado por air stripping não apresentaram decaimento nos valores brutos. ....	90
Figura 36 – Representação gráfica apresenta significativa redução nos valores de condutividade em ensaios com lixiviado bruto e pouca variação no parâmetro em ensaios utilizando lixiviado pré-tratado por air stripping.....	90
Figura 37 – Representação gráfica da redução da concentração de cloretos na condição eletroquímica escolhida para combinar com o processo de lodos ativados. ....	97
Figura 38 – Representação gráfica do decaimento do DQO ao longo do ensaio de lodos ativados. ....	98
Figura 39 – Representação do decaimento da DQO relativa ao longo do ensaio de lodos ativados. ....	101
Figura 40 – Decaimento de carbono orgânico total nos ensaios em sistema de lodos ativados operado em batelada em cada condição (reator) e seu respectivo desvio padrão.....	102
Figura 41 – Decaimento da alcalinidade nos reatores de lodos ativados em fluxo descontínuo (batelada).....	106
Figura 42 – Concentrações de sólidos nos reatores R1 (controle), R2 (2,5% lixiviado eletro-oxidado), R3 (5,0% lixiviado eletro-oxidado) e R4 (5,0% lixiviado bruto) ao longo de 21 dias. ....	111
Figura 43 – Fotos do lodo no 1º dia de inoculação em cada reator de lodos ativados (de R1 a R4), apresentando flocos bem estruturados e com relativa diversidade microbiana (inóculo utilizado nos dois primeiros ensaios biológicos).....	112
Figura 44 – Fotos do lodo no 21º dia de operação em cada reator de lodos ativados (de R1 a R4), apresentando flocos relativamente estruturados e ainda com diversidade microbiana (registros fotográficos relativos ao segundo ensaio com o sistema de lodos ativados operado em batelada). ....	113
Figura 45 – Fotografias capturas durante o monitoramento microbiológico em microscópio. Sendo que em destaque estão: (a) esporo de fungo; (b) paramécio –ciliadonatante; (c) protozoário ciliado rastejante; (d) rotífero; (e) suctória – Podophyra fixa; e (f) Arcella - ameba. ....	114
Figura 46 – Fotografias capturas durante o monitoramento microbiológico em microscópio. Amostragem da diversidade da microbiota encontrada, sendo que em destaque estão: (a) bactéria filamentosa; (b) Beggiatoa- bactéria; (c) Euglypha - ameba; (d) ciliado colonial; (e) ciliado fixo; e (f) hifa. ....	115



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características que definem a idade do lixiviado. ....	12
Tabela 2 – As principais formas de nitrogênio e suas respectivas definições químicas. ....	15
Tabela 3 – Características típicas do lixiviado dos aterros brasileiros. ....	16
Tabela 4 – Eficiências típicas do processo de lodos ativados para esgoto sanitário ....	21
Tabela 5 – Associação entre microrganismos e características do processo de lodos ativados. ....	23
Tabela 6 – Poder oxidante de eletrodos utilizados em processos de oxidação de compostos. ....	35
Tabela 7 – Parâmetros analisados e o respectivo método de análise de acordo com o manual proposto por APHA, 2005. ....	47
Tabela 8 – Determinação da análise Carbono adotada. ....	48
Tabela 9 – Condições adotadas nos experimentos com efluente real (LAS) ....	50
Tabela 10 – Condições adotadas nos experimentos de oxidação eletroquímica com efluente sintético. ....	52
Tabela 11 – Condições de operação dos reatores em sistema de lodos ativados em batelada ....	52
Tabela 12 – Frequência de análises ao longo dos ensaios de tratamento biológico. ....	54
Tabela 13 – Caracterização do lixiviado bruto que foi utilizado nos ensaios eletroquímicos. ....	56
Tabela 14 – Resultados referentes à caracterização do lixiviado alcalinizado e pré-tratado por air stripping, que foi utilizado nos ensaios eletroquímicos. ....	57
Tabela 15 – Valores de DQO nas diferentes condições e com aplicação em três diferentes efluentes sintéticos em que a concentração de cloretos varia e pode contribuir para aumento da remoção de matéria orgânica presente. ....	58
Tabela 16 – Valores de COT nas diferentes condições e com aplicação em três diferentes efluentes sintéticos, em que a concentração de cloretos variada. ....	59
Tabela 17 – Valores de cor aparente nas diferentes condições, com aplicação dos três diferentes efluentes sintéticos, em que foi promovida variação apenas da concentração de cloretos. ....	61
Tabela 18 – Condições de ensaios utilizadas nos ensaios de eletro-oxidação de efluente real. ....	63
Tabela 19 – Perda volumétrica nos ensaios de eletro-oxidação ....	64
Tabela 20 – Valores de absorvância em 254nm para amostras efluentes e afluentes em cada condição de operação do reator eletroquímico. ....	65
Tabela 21 – Valores de DQO bruta medidas no decorrer dos ensaios eletroquímicos. ....	66
Tabela 22 – Apresentação dos valores de DQO solúvel e sua respectiva remoção, afluentes e efluentes ao processo de eletrólise. ....	69
Tabela 23 - Valores brutos de COD antes e após eletrólise: melhor remoção com o eletrodo DDB. ....	71
Tabela 24 – Decaimento dos valores brutos de COT ....	72
Tabela 25 – Cálculo do MOC para os afluentes e efluentes da eletro-oxidação química realizada. ....	76
Tabela 26 - Decaimento de cloretos ao longo dos ensaios de eletrólise. ....	78
Tabela 27 – Valores de cloro livre eletrogerado ao longo dos ensaios. ....	81
Tabela 28– Valores de cor aparente medidos ao longo dos ensaios eletroquímicos realizados. ....	85

Tabela 29 – Valores medidos em absorvância para obtenção de cor verdadeira (material filtrado antes da leitura). .....	86
Tabela 30 – Valores de remoção de alcalinidade em ensaios de eletro-oxidação. ....	88
Tabela 31 – Valores de condutividade elétrica medida afluente e efluente aos ensaios eletroquímicos. ....	89
Tabela 32– Monitoramento da concentração de N-amoniaco antes e após aplicação de oxidação eletroquímica em ensaios com lixiviado bruto ou pré-tratado por air stripping.....	91
Tabela 33 – Biodegradabilidade do afluente e efluente do ensaio eletroquímico atestando aumento na relação DBO5/DQO.....	93
Tabela 34 – Cálculos de consumo médio energético e eficiência de corrente média em cada ensaio e em cada condição. ....	94
Tabela 35 – Condições de operação do processo biológico proposto, com as diferentes proporções volumétricas para cada reator. ....	95
Tabela 36– Decaimento de DQO observado ao longo da operação dos lodos ativados .....	99
Tabela 37– COT ao longo da operação do sistema de lodos ativados .....	100
Tabela 38 – Valores médios de DBO nos afluentes e efluentes aos ensaios de lodos ativados ...	101
Tabela 39 – Relação de biodegradabilidade calculada a partir de valores médios de DBO e DQO nos afluentes e efluentes aos ensaios de lodos ativados .....	101
Tabela 40 – Valores de IVL calculados no decorrer dos ensaios de lodos ativados em batelada	103
Tabela 41 – Valores de fósforo ao longo dos ensaios realizados no sistema de lodos ativados...	104
Tabela 42 – Valores de alcalinidade ao longo dos ensaios realizados no sistema de lodos ativados. ....	105
Tabela 43 – Valores de nitrogênio amoniacal e NTK ao longo dos ensaios realizados no sistema de lodos ativados. ....	108
Tabela 44 – Valores de cloretos, nitrito e nitrato ao longo dos ensaios realizados no sistema de lodos ativados.....	109
Tabela 45 – Valores de sólidos obtidos ao longo dos ensaios com reator de lodos ativados operado em batelada pelo tempo de 21 dias.....	110
Tabela 46 – Tabela de monitoramento da microbiologia presente nos reatores ao longo da operação de lodos ativados nas diferentes condições.....	116

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
2.1	Objetivo geral	3
2.2	Objetivos específicos	3
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>4</b>
3.1	Resíduos sólidos urbanos e sua disposição final	4
3.2	Geração e características principais do lixiviado de aterro sanitário	10
3.3	Tratamento de lixiviado de aterro sanitário	17
3.3.1	Tratamento biológico: utilização em lixiviados de aterro sanitário	18
3.3.1.1	Lodos ativados: conceitos básicos e aplicação ao tratamento de LAS	20
3.3.1.2	Tratamento combinado de lixiviado e esgoto	23
3.3.2	Tratamento físico-químico de LAS	25
3.3.3	Novas tendências do tratamento de LAS	26
3.4	Eletroquímica ambiental	27
3.4.1	Eletro-oxidação direta e indireta	31
3.4.2	Material de eletrodos	34
3.4.3	Consumo de energia e eficiência de corrente	36
3.4.4	Eletroquímica aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário	37
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>44</b>
4.1	Coleta do lixiviado de aterro sanitário	45
4.2	Caracterização do lixiviado de aterro sanitário	47
4.3	Estudos de degradação do LAS em reator eletroquímico	48
4.3.1	Estudos de degradação do lixiviado em reator eletroquímico	50
4.3.2	Estudos de degradação de efluente sintético	51
4.4	Estudo de degradação biológica: monitoramento do sistema de lodos ativados operado em batelada	52
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>55</b>
5.1	Ensaio Eletroquímicos	58
5.1.1	Ensaio de eletro-oxidação: efluente sintético	58
5.1.2	Ensaio de eletro-oxidação: lixiviado de aterro sanitário	63

5.1.2.1	Remoção de matéria orgânica	64
5.1.2.2	Alteração nas concentrações de cloretos	77
5.1.2.3	Remoção de cor do lixiviado	83
5.1.2.4	Alteração nos valores de condutividade e de alcalinidade	88
5.1.2.5	Alteração nas concentrações nitrogênio	91
5.1.2.1	Alteração da biodegradabilidade do lixiviado bruto	92
5.1.2.2	Eficiência de corrente média e consumo energético molar	93
<b>5.2</b>	<b>Lodos ativados: operação em batelada</b>	<b>94</b>
5.2.1	Escolha do efluente eletro-oxidado (EO) utilizado nos ensaios de tratabilidade em sistema de lodos ativados operado em batelada	96
5.2.2	Monitoramento das análises físico-químicas dos reatores de lodos ativados	97
5.2.3	Monitoramento microbiológico dos reatores de lodos ativados	112
<b>6</b>	<b><u>CONSIDERAÇÕES FINAIS</u></b>	<b>117</b>
<b>7</b>	<b><u>RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS</u></b>	<b>120</b>
<b>8</b>	<b><u>REFERÊNCIAS</u></b>	<b>121</b>
	<b><u>APÊNDICE A – ANÁLISES DE METAIS (ENSAIOS ELETROQUÍMICOS)</u></b>	<b>133</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O procedimento de disposição final de resíduos sólidos urbanos (RSU) em aterro sanitário representa uma solução técnica de fácil execução e viável economicamente para ser adotado por países em desenvolvimento, como o Brasil (BIDONE e POVINELLI, 1999). E mesmo que haja uma tendência de se reduzir ou extinguir o uso de aterros sanitários como forma de disposição final de resíduos sólidos nos países desenvolvidos, pelas recomendações na Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010) fica evidente que no país novos aterros ainda serão criados, que lixões ainda em operação deveriam ser encerrados e que então os resíduos coletados seriam efetivamente direcionados a áreas adequadas ambientalmente.

O aterro é citado como sendo a forma mais adequada de disposição final de resíduos urbanos. A opção pelos aterros sanitários se deve ao fato de ser, hoje, a forma de disposição mais viável dentro da realidade brasileira, tanto sob o ponto de vista técnico quanto econômico. Suas características construtivas permitem minimizar os efeitos das duas principais fontes de poluição oriundas dos resíduos sólidos: o gás do aterro e o lixiviado. Porém, minimizar não é sinônimo de eliminar, de modo que o aterro por si só não consegue resolver todos os problemas relacionados à disposição de resíduos sólidos (SOUTO, 2009).

Quando em operação, um aterro sanitário gera o lixiviado, água residuária de forte caráter poluidor devido à presença de matéria orgânica biodegradável e refratária (a exemplo das substâncias húmicas), cloretos, metais pesados e nitrogênio amoniacal, entre outras substâncias (BIDONE e POVINELLI, 1999). Trata-se de um líquido resultante da mistura da água das chuvas que percola pelos resíduos dispostos no aterro com os líquidos produzidos na decomposição destes mesmos resíduos.

O tratamento de lixiviado ainda apresenta-se como desafio a ser resolvido devido ao fato de se tratar de um efluente que apresenta alta concentração de matéria orgânica de difícil degradação, além de amônia, compostos tóxicos orgânicos e inorgânicos, elevado pH, valores altos de sólidos dissolvidos e consequentemente elevados valores de cor. Entre os tratamentos existentes, os biológicos ainda são muito utilizados para esse efluente, por apresentarem custo reduzido e relativa simplicidade operacional, entretanto podem não ser suficientes para atender a legislação vigente no país.

Souto (2009) levanta a hipótese sobre as dificuldades encontradas por pesquisadores e engenheiros para tratar o lixiviado de aterros sanitários estarem relacionadas ao fato de que este é um problema relativamente novo no Brasil. Só a partir da implantação de aterros

sanitários com impermeabilização de base é que o líquido gerado passou a ser coletado, deixando de ser um problema direto de contaminação do subsolo e das águas subterrâneas pela infiltração deste em toda a área de disposição dos resíduos sólidos. O tratamento de lixiviado de aterro sanitário no Brasil ainda é um grande problema devido à complexidade e ao elevado custo para se atingir os padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos. Considerando que os órgãos municipais quase sempre têm recursos escassos para essa finalidade (CONTRERA, 2008), a limitação passa a ser financeira, uma vez que diversas técnicas empregadas em efluentes industriais poderiam servir para o tratamento do lixiviado.

Como alternativa à dificuldade encontrada em se tratar o lixiviado de aterro sanitário (LAS), o tratamento combinado desse efluente com o esgoto sanitário tem sido empregado em diversos locais como forma de se reduzir custos de implantação de unidades de tratamento nos aterros e custos operacionais por longo período de tempo. No Brasil, apesar de seu emprego estar sendo difundido e incentivado, ainda faltam estudos conclusivos referentes aos riscos à saúde que podem ser causados e como seria a interação do lixiviado- efluente no ecossistema em que seria posteriormente inserido.

Há estudos aprofundados sobre o tratamento de lixiviados de aterros sanitários com eletroquímica, em especial os estudos utilizando anodo de diamante dopado com boro (DDB) realizados pelos grupos de Anglada e Ortiz (CABEZA et al., 2007; CABEZA, URTIAGA e ORTIZ, 2007; ANGLADA, URTIAGA e ORTIZ, 2009a; ANGLADA, URTIAGA e ORTIZ, 2009b; URTIAGA et al., 2009; ANGLADA, URTIAGA e ORTIZ, 2010; ANGLADA et al., 2011a; ANGLADA et al., 2011b; URTIAGA et al., 2012) corroboram a tendência de adoção da técnica e têm motivado que a pesquisa seja estendida a outros locais.

Diante de tal cenário, no presente trabalho, foi realizado um estudo de oxidação eletroquímica para o lixiviado bruto do Aterro Municipal de São Carlos com o intuito de se avaliar o aumento da tratabilidade do efluente, e proporcionar maior eficiência quando combinado o efluente do processo com o esgoto sanitário em um sistema de lodos ativados operado em batelada. O processo apresentou bons resultados em todas as etapas da pesquisa e apesar de se tratar de um estudo introdutório e preliminar, este se mostrou uma alternativa real ao tratamento de lixiviado.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo principal foi investigar a possibilidade de se alterar a biodegradabilidade do lixiviado de aterro sanitário, do município de São Carlos, pela utilização de oxidação eletroquímica seguida de tratamento biológico em sistema de lodos ativados operados em batelada.

### 2.2 Objetivos específicos

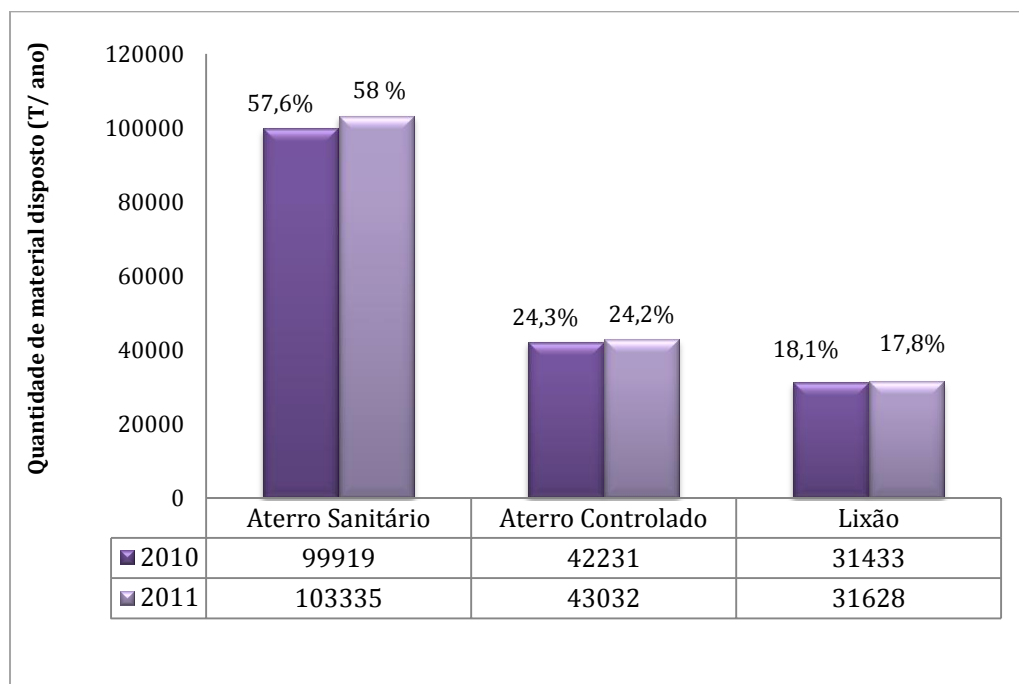
- Analisar os efeitos da densidade de corrente de 50 e 100 mA cm<sup>-2</sup> na oxidação eletroquímica de lixiviado de aterro sanitário, utilizando os eletrodos de diamante dopado com boro (Nb/DDB) e RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (DSA- Cl<sub>2</sub>) em reator de bancada;
- Analisar as possíveis reduções nas concentrações de cloreto, nitrogênio amoniacal e matéria orgânica aplicando a eletro-oxidação em lixiviado bruto;
- Verificar a possível alteração na eficiência da eletro-oxidação na tratabilidade do lixiviado pré-tratado por processo físico-químico (lixiviado alcalinizado e submetido ao processo de “*air stripping*” ou torre de arraste de amônia);
- Utilizar os ensaios complementares de oxidação eletroquímica de efluente sintético, avaliando a degradação de substâncias húmicas em presença de cloreto;
- Verificar os efeitos da adição de diferentes proporções de lixiviado pré-tratado por eletrólise ou bruto sobre a diversidade microbiana e a biodegradabilidade do efluente nos reatores de lodos ativados em regime descontínuo.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

A revisão da literatura visou nortear os diversos temas e conceitos importantes para uma melhor compreensão da pesquisa realizada.

#### 3.1 Resíduos sólidos urbanos e sua disposição final

A partir do Panorama de Resíduos Sólidos do ano de 2011, desenvolvido pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2011) percebe-se a tendência tardia na adoção da técnica de aterros sanitários. O cenário brasileiro apresenta geração aproximada de  $1,2 \text{ kg hab}^{-1}\text{dia}^{-1}$  e no ano de 2011 aproximadamente 58% do total coletado foi depositado em aterros sanitários, apresentando ainda considerável destinação final inadequada, em lixões ou aterros controlados, locais que não possuem o conjunto de sistemas e medidas necessários para proteção do meio ambiente contra danos e degradações. Os valores apresentados em forma de gráfico na Figura 1 se referem à destinação final nos anos de 2010 e 2011, percebe-se que em peso houve aumento em todas as categorias, porém percentualmente, houve uma maior destinação ambientalmente correta.



**Figura 1** – Destinação final de RSU no ano de 2011. Fonte: ABRELPE, 2011 (adaptada).

Apesar do aumento da reciclagem, compostagem e incineração, uma fração significativa de RSU ainda é destinada à disposição sobre o solo, o que reforça que a questão da disposição final pode se apresentar como um problema relacionado à realidade de países, desenvolvidos ou em desenvolvimento, que não possuem a cultura, os hábitos de separação e aproveitamento de resíduos.

Enquanto a NBR 10.004 (ABNT, 2004) considera como resíduos sólidos “resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição”, o artigo 3º da Política Nacional de Resíduos Sólidos apresenta a definição do termo “resíduos sólidos” mais abrangente e detalhada:

Material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos no Brasil foi estabelecida pela Lei Federal 12.305/2010 e regulamentada pelo Decreto Federal 7.404/2010, e a Política Estadual de Resíduos Sólidos do Estado de São Paulo foi estabelecida pela Lei Estadual 12.300/2006 e regulamentada pelo Decreto Estadual 54.645/2009. Ambas têm sido implementadas pela Secretaria do Meio Ambiente (SMA) por meio de diversas ações articuladas com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB).

De acordo com o art. 9º da Lei Federal de Resíduos Sólidos, na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

Considerando tais diretrizes, pode-se afirmar que os resíduos sólidos deveriam ser separados ainda em sua geração para que a fração passível de reciclagem (plásticos, papéis, metais, etc.) e a fração orgânica (material úmido), passível de tratamentos mais simplificados, tais como a compostagem, pudessem ser encaminhadas às etapas que reutilizem, reciclem ou tratem tais materiais. Apenas os resíduos que formam a porção residual seriam encaminhados ao aterro, com ou sem a inserção de processos de redução de volume como, por exemplo, a incineração, dessa forma, seriam então direcionados ao aterramento apenas rejeitos, portanto, haveria um decréscimo do volume quando comparado ao envio de material sem triagem

prévia eficiente e, a partir desse procedimento, os passivos ambientais no local da disposição final também poderiam ser minimizados.

Além do problema na gestão de RSU quanto à separação de materiais que não precisariam ser encaminhados ao aterramento, há ainda outros relacionados à disposição inadequada ambientalmente, em que resíduos seriam dispostos sobre o solo, mas sem que haja um projeto adequado para isso. Vale ressaltar que a legislação vigente cita como disposição final ambientalmente adequada para RSU, “uma distribuição ordenada de rejeitos em aterros, desde que sejam observadas normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e a minimizar os impactos ambientais adversos”.

Leite et al. (2012), ao afirmarem que a “única” técnica de disposição final de resíduos sólidos domiciliares considerada adequada pelos órgãos ambientais atualmente ainda é o aterro sanitário, confirmam a importância do aterro sanitário no contexto brasileiro, embora haja exceção para os pequenos municípios, nos quais a disposição em valas sanitárias ainda é permitida.

A destinação final, por sua amplitude operacional, em qualquer comunidade deve ser estudada, analisada cautelosamente e melhorada a partir de experiências já relatadas. Um aterro sanitário é ainda definido, pela norma NBR 8419 (ABNT, 1992), como “uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde e à sua segurança, minimizando impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos”.

O procedimento de disposição final de resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário representa uma solução técnica de fácil execução e viável economicamente para serem adotados por países em desenvolvimento, como o Brasil (BIDONE e POVINELLI, 1999). Paralelamente, o aterro controlado pode ser definido como uma técnica não adequada de disposição de resíduos sólidos diretamente no solo. Não há compactação ou impermeabilização de fundo e apesar de, normalmente, a massa de resíduos receber camadas de solo ao final de cada operação, não existem sistemas de drenagem para coletar o lixiviado tampouco os gases gerados. O termo “controlado” deve-se aparentemente ao fato de haver um isolamento da área de deposição de resíduos, o que evita contaminação direta de pessoas e animais no local.

A qualidade e os conceitos em projeto de aterros sanitários tem sido melhorados significativamente, principalmente no sentido de assegurar o mínimo impacto ambiental, de

acordo com as observações realizadas sobre o funcionamento dos aterros mais antigos (CHRISTENSEN, COSSU e STENMANN, 1992). Os aterros sanitários podem apresentar restrições gerais, tais como a falta de áreas adequadas para a implantação em alguns municípios e o esgotamento de sua vida útil, em função da escassez de espaço, devido ao aumento da geração de RSU e ainda relacionadas às exigências ambientais que devem ser atendidas na construção de novos aterros.

Em relação à vida útil de um aterro sanitário, esta deve ser estimada conforme sua capacidade de confinamento e o volume de resíduos encaminhado. Por isso a importância em se reduzir os volumes antes do encaminhamento à destinação final, sendo que a NBR 13.896 (ABNT, 1997) recomenda a construção de aterros com vida útil mínima de 10 anos, devido aos gastos e as dificuldades na implantação, entre elas as burocráticas.

Apesar de ainda ser a forma mais correta e viável de disposição final de RSU em países em desenvolvimento, o aterro não está livre de gerar passivos ambientais, dentre os quais podem ser citados a produção de metano, dióxido de carbono e lixiviado de aterro sanitário. Por esse motivo, a escolha do local de instalação de um aterro sanitário deve ser criteriosa, e como foi observado por Wendland e Marin (2013), estudos detalhados hidrogeológico e análise de várias áreas alternativas são essenciais para se determinar a área com menor probabilidade de provocar contaminação, como as de águas subterrâneas, uma vez que tais lixiviados podem conter grande quantidade tanto de matéria orgânica biodegradável quanto recalcitrantes, com predominância de substâncias húmicas (TATSI et al., 2003) metais pesados, compostos orgânicos clorados e sais inorgânicos.

No entanto, para um dimensionamento correto desses sistemas há necessidade de se conhecer a vazão de lixiviado produzido. Essa produção pode ser em função das características dos resíduos, bem como sua idade e ainda pode apresentar interferência da quantidade de água pluvial que aporta sobre o aterro e infiltra no maciço, sendo um balanço hídrico complexo de ser realizado que muitas vezes usa como ferramenta diferentes modelos matemáticos para uma melhor adequação à realidade.

A implantação do aterro sanitário requer que ocorram corretas compactação e impermeabilização para que o risco de vazamento de lixiviado no entorno da área seja minimizado. Além da impermeabilização inicial, o sistema de drenagem deve ser projetado adequadamente de acordo com a área e extensão que se destina ao depósito dos resíduos, sendo essencial tanto para que o gás gerado no interior das células seja coletado e retirado da

massa quanto para que o lixiviado de aterro sanitário seja retirado do maciço de resíduos e possa receber o tratamento adequando antes de seu lançamento em qualquer corpo hídrico.

Durante a operação da disposição de RSU em aterros sanitários, a cada novo montante de resíduos aterrado na área deve se realizar uma nova cobertura de terra, a fim de se evitar a exposição dos RSU e desta forma, mitigar os impactos negativos tais como propiciar o aumento de vetores de transmissão de doenças. E ao final da operação de uma célula, em que sua vida útil estaria esgotada, há necessidade de realizar uma cobertura final que respeite a legislação vigente, de forma a evitar que volumes muito grandes de água pluvial infiltrem no maciço depositado e também para que tais locais sejam reinseridos à paisagem do entorno.

Na Figura 2, há uma representação de como deveria ser um aterro sanitário para que este seja considerado bem estruturado e, portanto passível de operações que amenizam a geração de passivos ambientais na disposição final dos RSU.

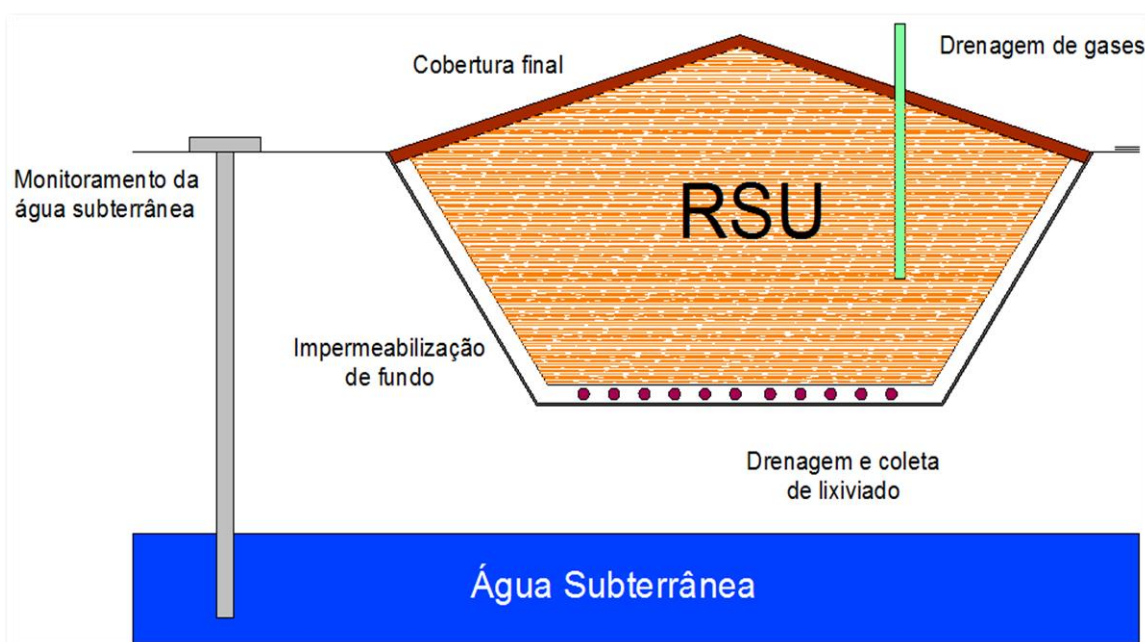


**Figura 2** – Diagrama esquemático de um aterro sanitário. Fonte: IPT/CEMPRE (2000).

Na Figura 3 foram representados de forma simplificada as estruturas de impermeabilização, a cobertura final e os drenos do sistema, apenas para uma melhor visualização. Vale ressaltar que tal imagem é considerada didática e pode ser utilizada para elaboração de explicações simplificadas sobre a disposição final de RSU em aterros sanitários.



Nos aterros sanitários, a decomposição do resíduo ocorre mediante um conjunto de processos físicos, químicos e biológicos. Como se sabe, existe também uma fase gasosa, rica em biogás cuja importância pode ser verificada em muitas pesquisas quanto ao aproveitamento energético referente à produção de metano e também como forma de se evitar passivos ambientais relacionados à poluição do ar (BINGEMER e CRUTZEN, 1987; CHEREMISINOFF, 2003; WEINER e MATTHEWS, 2003; WOODARD e CURRAN, 2006; GUPTA e SINGH, 2007; SALEM et al., 2008; CHENG e HU, 2010; HAFEZ, NAKHLA e EL NAGGAR, 2010; KHERADMAND, KARIMI-JASHNI e SARTAJ, 2010).



**Figura 3** – Esquema com as principais estruturas de um aterro sanitário. Fonte: (CAMPOS, 2011).

Mesmo que em muitos países desenvolvidos seja cogitada a não construção de novos aterros sanitários, os passivos ambientais continuam existindo uma vez que instalado o aterro e, portanto, independente de ser uma técnica que não será mais adotada futuramente, os locais que foram destinados a esta disposição final necessitariam de controle ambiental mesmo após o encerramento das atividades.

Devido ao importante papel que o aterro sanitário desempenha na disposição final adequada dos RSU, é possível afirmar que pesquisas sobre os passivos ambientais gerados na aplicação de tal técnica são ainda hoje de considerável relevância. Nesta dissertação, o estudo foi delimitado apenas quanto às questões sobre a tratabilidade do lixiviado de aterro sanitário, por essa razão não serão abordados detalhes da geração de gases e outros tipos de contaminação que podem ser causadas pela disposição dos RSU.

### 3.2 Geração e características principais do lixiviado de aterro sanitário

A decomposição de resíduos e precipitação geram lixiviados que são direcionados ao fundo da massa de resíduos e isso pode se tornar uma fonte de contaminação quando um aterro é mal gerido, devido ao risco hidrogeológico do lixiviado infiltrar no solo, causando contaminação deste e de águas subterrâneas (MORAES e BERTAZZOLI, 2005; WENDLAND e MARIN, 2013), e por apresentarem toxicidade aguda ou crônica, representam uma séria ameaça à qualidade desses meios (CHIANG, CHANG e CHUNG, 2001). Por esse motivo, é de suma importância que tal efluente gerado seja gerenciado, tratado e descartado adequadamente.

Há na literatura uma gama de termos visando à definição de líquido gerado na disposição dos RSU. O chorume foi definido pela norma NBR 8419 (ABNT, 1992) como sendo o líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, que tem como principais características a cor escura, o mau cheiro e a elevada DBO (demanda bioquímica de oxigênio). Adicionalmente, observa-se que lixiviado de aterro sanitário pode ser definido como o líquido proveniente da umidade natural presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, somado a materiais dissolvidos ou suspensos extraídos da fração sólida do maciço de resíduos. Então, o termo “lixiviado de aterro sanitário” se mostra mais adequado para a denominação dos líquidos drenados em células de aterros sanitários justamente por se tratar de um conjunto misto de líquidos. Diversas outras denominações eram utilizados, tais como chorume, sumeiro ou percolado. Em todos os pontos em que o termo “lixiviado” é utilizado nesse trabalho, trata-se de uma redução do termo completo e, portanto se refere ao lixiviado gerado em aterro sanitário.

O lixiviado de aterro sanitário é um complexo de águas residuárias (MORAES e BERTAZZOLI, 2005) geradas se o teor de umidade ou teor de água dos resíduos sólidos depositados em aterro é maior do que sua capacidade de campo (LEI et al., 2007), e pode-se afirmar ainda que a vazão de geração dos lixiviados é altamente influenciada pelas condições climáticas, principalmente pelo volume de chuvas que incide sobre o aterro (TAUCHERT et al., 2006).

Na realidade, trata-se de uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, que pode causar sérios problemas ambientais quando disposto sem tratamento adequado. De forma

complementar, pode-se afirmar ainda que composição química e microbiológica do lixiviado é bastante complexa e variável, pois depende de características dos resíduos depositados, e é influenciada pelas condições ambientais, pela forma de operação do aterro além da dinâmica dos processos de decomposição que ocorrem no interior das células (EHRIG, 1983; KJELDSEN et al., 2002; MORAIS, 2005; MORAVIA, 2010).

Um aterro sanitário se modifica em cada uma de suas fases de degradação e a composição do lixiviado pode mudar drasticamente, o que pode representar desafios adicionais para o desenvolvimento de tecnologias de proteção ambiental (ZIYANG et al., 2009). As reações bioquímicas que ocorrem no interior da massa de resíduo em decomposição modificam as substâncias, tornando-as mais ou menos suscetíveis ao arraste pelo líquido que percola pelo resíduo. Em vista disso é importante investigar a variação da composição do lixiviado ao longo processo de degradação que ocorre num aterro para saber adequá-lo ao tratamento mais eficiente para cada situação, tanto técnica quanto financeiramente.

A composição do lixiviado pode variar de um local para outro dentro de um mesmo aterro e também em um mesmo local entre diferentes épocas do ano, sendo influenciada diretamente pelas precipitações. Segundo MORAVIA (2010), a dificuldade em se definir um lixiviado típico deve-se à variação que a composição está sujeita e ao fato de o lixiviado conter altas concentrações de um grande número compostos que podem causar interferências até mesmo nas análises, comprometendo a comparação dos resultados.

As concentrações de diversos elementos no lixiviado podem ultrapassar os níveis permissíveis durante um longo período de tempo, por isso sua geração é uma das questões mais importantes na gestão de um aterro sanitário (OZKAYA, DEMIR e BILGILI, 2006). A tratabilidade de cada lixiviado gerado depende, portanto da composição e características, que são diretamente relacionadas ao tipo de resíduo depositado no aterro sanitário, além obviamente da idade do aterro, uma vez que tem relação direta com o tempo de degradação dos resíduos.

Em lixiviados de aterros sanitários jovens, ou com elevadas concentrações de ácidos voláteis, os lixiviados costumam apresentar pH mais baixo devido justamente à elevada concentração desses ácidos que possuem pKa em torno de 4,7 e consomem a alcalinidade do lixiviado. Em lixiviados de aterros velhos, ou com elevadas concentrações de N-amoniacoal, o tamponamento devido à amônia, que possuem pK em torno de 9,25, tende a aumentar os valores de pH para faixas alcalinas (KJELDSEN et al., 2002; CONTRERA, 2008).

Souto (2009) afirma que os lixiviados podem ser divididos em “novos” ou “velhos” não somente pelo tempo de operação do aterro sanitário em questão, mas por características que o diferem quanto à fase em que está sendo gerado no aterro. Os lixiviados mais novos são considerados como passíveis de tratamentos biológicos, enquanto lixiviados velhos requerem tratamentos complementares, pois não apresentam a fração da matéria orgânica mais facilmente degradável. Na Tabela 1, adaptada a partir de Renou et al. (2008a) alguns dos principais parâmetros para classificação do lixiviado estão apresentados, nota-se que as condições de cada aterro podem causar variações nos valores e são apenas um direcionamento que deveriam ser estudados mais profundamente, uma vez que pode haver variação entre diferentes locais.

**Tabela 1** – Principais características que definem a idade do lixiviado.

Parâmetro	Novo	Intermediário	Velho
Idade (anos)	< 5	5 - 10	>10
pH	~ 6,5	6,5 - 7,5	>7,5
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	> 10000	4000 - 10000	<4000
DBO <sub>5</sub> /DQO	>0,3	0,1 - 0,3	< 0,1
Metais pesados	Baixo - médio	Baixo	Baixo
Biodegradabilidade	Importante	Média	Baixa

Fonte: Renou et al. (2008a) - adaptado.

Além de apresentar elevadas concentrações de matéria orgânica não biodegradável e nitrogênio amoniacal do que os esgotos domésticos, o lixiviado pode conter a presença marcante de metais pesados com concentrações variando em função principalmente do tipo de resíduo depositado no aterro. A composição e concentração de contaminantes presentes são influenciadas ainda pela idade do aterro. Pode-se afirmar que a diversidade na composição, principalmente pelas características dos resíduos aterrados e pelas variáveis climáticas sazonais, torna o tratamento deste efluente mais complexo comparado a outros tipos de águas residuárias.

Morais (2005) afirma que a relação entre a concentração de íons sulfato e cloretos reflete o grau de anaerobiose do lixiviado, pois com ocorre a transformação do sulfato em sulfeto. Ince et al. (2010) afirmam que uma quantidade significativa de sais inorgânicos está presente no lixiviado na forma de sólidos dissolvidos totais.

A recalcitrância do lixiviado está associada à presença de compostos de elevada massa molecular, com estruturas muito complexas, como as substâncias húmicas e outras. Essa composição recalcitrante do lixiviado o torna uma grande preocupação na gestão de resíduos sólidos urbanos pelo problema de contaminação direta em caso de liberação de lixiviado no solo, ou indireta, nos recursos hídricos. Dessa forma, é desejável o estudo de técnicas que visem à redução da geração e ao tratamento adequado que possibilite a obtenção de um efluente com parâmetros de qualidade da água que atenda os parâmetros de lançamento pela legislação vigente no país, sem que haja apenas uma diluição do lixiviado em outros efluentes para que seja então efetuado seu descarte.

Segundo Wu et al. (2011), pouca atenção tem sido dada a descrição quantitativa da transformação de substâncias húmicas solúveis, micropoluentes orgânicos, metais pesados e compostos inorgânicos do lixiviado de aterro sanitário em várias estações de tratamento de efluente. Tais autores realizaram uma série de análises para investigar as alterações de substâncias húmicas (HS) em lixiviados de aterros durante o tratamento pelo reagente de Fenton, e o valor de DQO pode ser caracterizado como o nível do total de constituintes orgânicos enquanto as frações isoladas HS caracterizadas como um poluente individual em lixiviados concentrados.

De acordo com Barker et al. (1999), a caracterização de efluentes biológicos pode ser realizada em três níveis distintos. O primeiro seria a determinação de parâmetros coletivos específicos, o segundo a determinação de parâmetros não específicos, que corresponde a uma identificação individual dos componentes e por fim, a identificação de classes de compostos. Os parâmetros coletivos específicos ou convencionais são métodos padronizados na literatura usualmente empregados na caracterização de efluentes, enquanto que para os parâmetros coletivos não específicos, tais como DQO inerte, biodegradabilidade aeróbia, distribuição de massa molar e substâncias húmicas, entendem-se como métodos de caracterização encontrados na literatura, mas ainda não padronizados, e que fornecem informações direcionadas a uma determinada propriedade do efluente.

A DQO é a análise mais comum para quantificar a matéria orgânica presente em lixiviados. Isso ocorre porque tal variável permite o balanço de elétrons e energia entre o substrato orgânico, biomassa e oxigênio utilizado, mas uma desvantagem é que o procedimento de digestão ácida não diferencia a matéria orgânica biodegradável da inerte (AMARAL, 2007).

Na análise de COT são considerados apenas os carbonos presentes, não sendo acrescentado o valor de interferência de outros átomos que estejam ligados à estrutura orgânica; diferentemente, na análise de DQO podem ser mensurados valores referentes a compostos oxidados, o que justificaria um maior valor desta análise em relação ao COT.

A variação sazonal do padrão de produção de lixiviados indica que a maior degradação de RSU ocorre durante a estação chuvosa e menor degradação dos resíduos sólidos urbanos durante a estação seca (RAFIZUL e ALAMGIR, 2012). Ainda segundo estes autores, a DQO inicial apresentou concentração mais elevada, porém houve uma rápida redução com as chuvas, o que pode ser explicado pelo aumento do volume e consequente diluição do efluente.

Souto (2009) ressalta ainda a necessidade de se estudar tratamento para o lixiviado de aterro sanitário e afirma que o lixiviado é um efluente completamente diferente, com características únicas ou, pelo menos, bastante peculiares, e como o Brasil tem adotado a disposição final dos resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário como política de gerenciamento, a investigação de processos adequados para o tratamento do lixiviado se impõe como necessidade imediata.

Em lixiviados de aterros sanitários, na grande maioria dos casos, a forma predominante de nitrogênio é a do amoniacal ( $\text{NH}_3$  ou NAT), na forma de bicarbonato de amônio e N-amônia livre. Segundo Kjeldsen et al. (2002), a concentração de N- $\text{NH}_3$  pode variar entre 50 e 2200  $\text{mg L}^{-1}$ , e complementarmente Chu, Cheung e Wong (1994) afirmaram que um aterro ainda pode produzir lixiviado com alta concentração de  $\text{NH}_3\text{-N}$  mesmo após 50 anos do encerramento das operações de deposição de RSU.

Ressaltando ainda que a concentração de compostos nitrogenados tem uma grande variabilidade ao longo do ano, como elucidado por Souto (2009). Na tabela 2 são apresentadas as formas possíveis de nitrogênio e sua definição química.

Efluentes como o lixiviado possuem padrões de lançamento estabelecidos pela Resolução CONAMA 430 (CONAMA, 2011). Esta Resolução atualiza as resoluções CONAMA 357 (CONAMA, 2005) e 397 (CONAMA, 2008) que determinam diretrizes quanto ao lançamento de efluentes no país.

A legislação atual vigente permitiria uma maior flexibilidade quanto ao tratamento do lixiviado combinado com o esgoto sanitário uma vez que o nitrogênio amoniacal total deixa de ser exigível em sistemas de tratamento de esgotos sanitários, mesmo que recebam

lixiviados. Entende-se, portanto, que a combinação dos efluentes para efetuar seu tratamento seria parcialmente facilitada e provavelmente sua ocorrência aumente no país.

**Tabela 2** – As principais formas de nitrogênio e suas respectivas definições químicas.

Forma do Nitrogênio	Abreviatura	Definição
Gás amônia, ou amônia livre	$\text{NH}_3$ ou NAL	$\text{NH}_3$
Íon amônio	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_4^+$
Nitrogênio amoniacal total	NAT <sup>a</sup>	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$
Nitrito	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$
Nitrato	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$
Nitrogênio inorgânico total	NIT <sup>a</sup>	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$
Nitrogênio total Kjeldhal	NTK <sup>a</sup>	$N_{\text{orgânico}} + \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$
Nitrogênio orgânico	$N_{\text{orgânico}}$ <sup>a</sup>	$\text{NTK} - (\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)$
Nitrogênio total	NT <sup>a</sup>	$\text{NTK} + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$

a Todas espécies expressas como N. Fonte: Metcalf e Eddy (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

A falta de caracterização do lixiviado pode ser considerada como a principal responsável por dificuldades de tratamento. Atualmente, para projeto de sistemas de tratamento de lixiviados são empregados parâmetros de esgoto doméstico, muito embora já se saiba que o lixiviado apresente características distintas daquelas existentes nos esgotos domésticos (AMARAL, 2007). Em seu trabalho, Souto (2009) realizou uma significativa revisão bibliográfica focada em autores brasileiros para estabelecer quais são as principais características do lixiviado de aterros do país; tal compilado está apresentado na Tabela 3.

A compreensão da composição dos lixiviados é fundamental para fazer projeções sobre os impactos de longo prazo dos aterros. Mesmo depois que um aterro de resíduos tem sua operação encerrada e uma cobertura final é realizada, o resíduo continua a decompor-se (CHU, CHEUNG e WONG, 1994; KJELDSSEN et al., 2002), sendo ainda possível continuar sendo fonte de passivos ambientais.

As dificuldades do tratamento do lixiviado são muitas vezes relacionadas à sua alta concentração de matéria orgânica, de nitrogênio além de componentes tóxicos como os íons metálicos, e poderiam ser contornadas no projeto de tratamento pela caracterização do efluente gerado.

**Tabela 3** – Características típicas do lixiviado dos aterros brasileiros.

Parâmetros	Fase ácida		Fase metanogênica	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
pH	4,4	8,4	5,9	9,2
Alcalinidade Total (mg/L de CaCO <sub>3</sub> )	170	32 000	125	20200
Turbidez (UNT)	100	540	0,02	620
Condutividade (µS/cm)	230	45 000	100	45000
DBO (mg/L)	1	55 000	3	17200
DQO (mg/L)	90	100 000	20	35000
NTK (mg/L)	1,7	3 000	0,6	5000
NAT (mg/L)	0,07	2 000	0,03	3000
Nitrito (mg/L)	-	-	ND	70
Nitrato (mg/L)	ND	260	ND	270
Fósforo Total (mg/L)	ND	45	ND	80
Cloreto (mg/L)	275	4 700	20	6900
ST (mg/L)	400	45 000	200	29000
STV (mg/L)	78	26 700	75	20700
STF (mg/L)	40	28 400	100	17000
SST (mg/L)	10	7 000	7	12400
Fe total (mg/L)	ND	1 400	0,01	720
Cd total (mg/L)	ND	0,1	ND	0,6
Cu (mg/L)	ND	0,8	ND	2,9
Cr (mg/L)	ND	1,2	ND	1
Mn total (mg/L)	ND	115	ND	30
Ni (mg/L)	ND	6,5	ND	1,4
Zn (mg/L)	ND	27	ND	35
Pb total (mg/L)	ND	1,5	ND	6,7
CT (NMP/100ml)	200	5 x 10 <sup>7</sup>	ND	2 x 10 <sup>8</sup>

ND = abaixo do limite de detecção; CT = coliformes termotolerantes. Fonte: (Souto, 2009).



Pode-se afirmar que se não tratado adequadamente, o lixiviado gerado em um aterro sanitário pode contaminar a água subterrânea subjacente (KURNIAWAN, LO e CHAN, 2006), dessa forma se apresentaria como risco iminente de poluição ao meio ambiente e também à saúde pública. Portanto, o tratamento desse efluente é essencial para que o aterro sanitário cumpra seu papel ambientalmente adequado e não cause poluição direta ou indireta.

Na subseção 3.3, estão apresentados alguns aspectos importantes do tratamento de lixiviado de aterro sanitário para melhor contextualização do problema e de possíveis soluções estudadas ao longo das últimas décadas.

### **3.3 Tratamento de lixiviado de aterro sanitário**

Uma vez que o tratamento de lixiviado é muito dispendioso, o efluente poderia ser parcialmente tratado no próprio aterro (EHRIG, 1983), e uma das práticas sugeridas seria a recirculação. Tal prática poderia acelerar a degradação dos resíduos através do aumento de umidade, além de proporcionar a diluição de potenciais inibidores para metanogênese (MORRIS et al., 2003). Porém, Rodrigues (2004) cita ainda o procedimento como uma possível causa do aumento na concentração de sais e de amônia; contraditoriamente, Ozkaya, Demir e Bilgili (2006) afirmam que ocorre pouca alteração na qualidade do lixiviado devido à recirculação, mesmo que os valores de DQO e de DBO atingiram valores mínimos dentro da célula de recirculação.

No país, o procedimento de recirculação não é comum e caiu em desuso, talvez pela possibilidade de acarretar problemas geotécnicos devido à umidade excessiva quando estudos específicos não são realizados ou devido aos problemas de contaminação da área que pode ocorrer se houver deficiências na impermeabilização da área.

O contínuo enrijecimento dos padrões de lançamento de efluentes na maioria dos países e o envelhecimento dos aterros sanitários tornam os tratamentos biológicos convencionais insuficientes para que o lixiviado atinja o nível de tratamento necessário para que os impactos negativos sejam reduzidos quando houver o descarte no ambiente (RENOU et al., 2008b). Então, os processos de tratamento de lixiviado são considerados complexos, caros e podem ser necessárias diversas etapas devido à alta carga de matéria orgânica, composição química complexa e variação sazonal do volume (PI et al., 2009; BU et al.,

2010). As opções disponíveis para o tratamento de lixiviado são geralmente as mesmas empregadas para efluentes industriais.

Devido à grande variação nas características dos lixiviados, não há uma fórmula para o seu tratamento. O tratamento biológico é provavelmente o processo mais amplamente utilizado para esse efluente, no entanto, em alguns casos apresenta-se ineficiente para a degradação desejada (TSAI et al., 1997). Uma combinação de métodos físicos, químicos e biológicos pode ser utilizada, visto que pode ser difícil de obter eficiência de tratamento satisfatório em um destes métodos de forma isolada e o tratamento combinado de diferentes técnicas figura como uma alternativa viável (LIN e CHANG, 2000; CHIANG, CHANG e CHUNG, 2001). O tratamento de lixiviado de aterro sanitário no Brasil ainda é um grande problema devido à complexidade e ao elevado custo para atingir os padrões de lançamentos de efluentes em corpos hídricos, considerando que os órgãos municipais quase sempre têm recursos escassos para essa finalidade (CONTRERA, 2008).

Di Iaconi (2012) avaliou a eficiência de um tratamento para lixiviado de um aterro municipal na Itália, o sistema composto por conjugação de degradação oxidativa por ozônio e biofiltro granular (biofiltro aerado submerso) foi capaz de atender os limites de vazão, mesmo nos casos para lixiviado já estabilizados.

O que mais se observa em aterros sanitários é a construção de lagoas anaeróbias ou facultativas, que acabam trabalhando mais propriamente como tanques de contenção ou acúmulo, do que como sistema de tratamento, visto que a eficiência das lagoas no tratamento de lixiviados é muito baixa, além de requerer elevados tempos de detenção hidráulica do sistema, que conduzem a lagoas de elevadas dimensões e volumes (CONTRERA, 2008).

No presente trabalho foi realizado o estudo de tratamento eletroquímico seguido de lodos ativados operado em batelada. Assim, nas seções subsequentes serão discutidas e apresentadas algumas características mais detalhadas sobre tais sistemas.

### **3.3.1 Tratamento biológico: utilização em lixiviados de aterro sanitário**

O tratamento mais comum para o lixiviado, no passado, foi o biológico, incluindo principalmente o sistema de lodos ativados e alguns reatores anaeróbios (LEMA, MENDEZ e BLAZQUEZ, 1988). Uma fração do teor de matéria orgânica do lixiviado, tipicamente cerca

de metade do COT, era apenas lentamente digerida em tratamento anaeróbico, e para sua remoção seria necessário um longo tempo de residência (BULL et al., 1983). Por essa razão muito pouco se obtém em termos de eficiência de processos nesses casos e tratamentos biológicos aerados são tidos como mais eficazes.

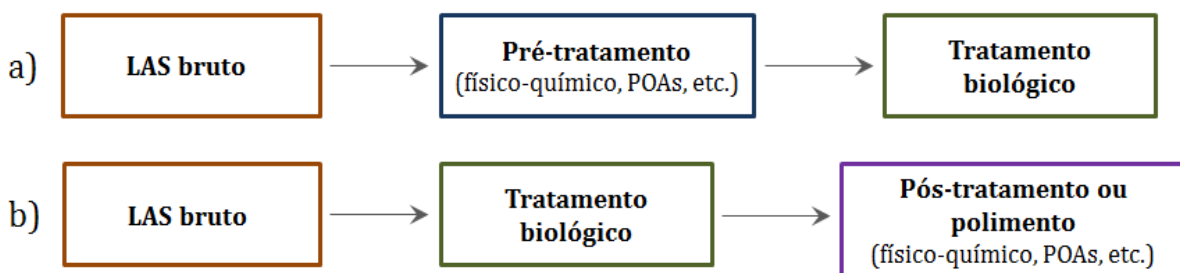
Existem alguns problemas referentes à utilização de processos biológicos no tratamento de lixiviados que precisariam ser contornados; os principais são: a concentração elevada de nitrogênio amoniacal, a precipitação de substâncias inorgânicas e também a formação de espuma. No caso de lixiviados mais antigos, que possuem menor fração de compostos orgânicos biodegradáveis, a relação C/N pode ser muita baixa para o processo biológico (EHRIG, 1984; FERREIRA et al., 2001). Além disso, de acordo com Eduardo (2007), outra dificuldade que pode ocorrer está relacionada à limitação que elevadas concentrações de sais podem apresentar devido ao efeito osmótico em microrganismos.

Ehrig (1984) mostrou em seus experimentos de tratabilidade de sistemas biológicos para lixiviado, com utilização de lagoas aeradas e lodos ativados, que o tratamento era possível e que as dimensões seriam quase as mesmas que as utilizadas em esgoto doméstico. Porém, Li, Zhao e Hao (1999) descreveram que o desempenho do processo de lodos ativados pode ser significativamente alterado quando há concentração elevada de nitrogênio amoniacal; em seu trabalho, indicaram que a porcentagem de remoção de DQO decaiu de 95% para 79% com o aumento da concentração de nitrogênio amoniacal de 50 mg L<sup>-1</sup> para 800 mg L<sup>-1</sup>, e observaram redução da atividade microbiana no sistema.

Processos anaeróbios para tratamento de lixiviados de aterro foram examinados em sistemas típicos aplicados ao tratamento de águas residuais em reator anaeróbio de manta de lodo – UASB (Kettunen e Rintala, 1998; Torres et al., 2009); filtros anaeróbios (GOURDON et al., 1992; KETTUNEN, HOILJOKI e RINTALA, 1996; TIMUR e ÖZTURK, 1997; WANG et al., 2012), reator anaeróbio em batelada – ASBR (TIMUR e ÖZTURK, 1997; TIMUR e ÖZTURK, 1999) e filtro anaeróbio de leito híbrido (TIMUR e ÖZTURK, 1997).

Kheradmand, Karimi-Jashni e Sartaj (2010) avaliaram a viabilidade do tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando um sistema de bancada composto por um digestor anaeróbio operado em condições mesofílicas combinado com lodos ativados e afirmaram que o sistema pode reduzir a DQO do lixiviado em 94%. Wiszniowski et al. (2006) afirmam ainda, que o tratamento biológico tem-se demonstrado ineficaz com lixiviados velhos que possuem elevados teores de compostos orgânicos refratários.

O tratamento biológico pode ser utilizado de duas formas distintas quando combinado com outros processos. Primeiramente, após um pré-tratamento para que ao entrar no tratamento biológico o efluente possua sua biodegradabilidade aumentada em relação ao que apresentava inicialmente e, portanto, uma maior eficiência poderia ser atingida no processo de tratamento biológico. Na segunda maneira, o tratamento biológico seria utilizado como um pré-tratamento, a degradação da parte biodegradável se torna desejável, e o efluente pode então ser submetido a outros processos em que a biodegradabilidade não seja fator determinante. No esquema da Figura 4, as duas maneiras de aplicação estão sucintamente apresentadas.



**Figura 4** – Esquema simplificado da utilização de tratamentos biológicos em processos combinados, visando: (a) o aumento da biodegradabilidade e melhor aproveitamento da oxidação biológica ou (b) o consumo de matéria orgânica que poderia ser prejudicial em outros processos de tratamento.

Nesta dissertação, foi proposto um estudo de tratabilidade composto de tratamento eletroquímico seguido de um sistema de lodos ativados operado em batelada, portanto pretendeu-se aumentar a biodegradabilidade do efluente para que no processo biológico, na etapa final, houvesse uma maior eficiência nos reatores.

Na subseção 3.3.3.1 serão apresentados alguns detalhes específicos do sistema de lodos ativados, por ter sido o sistema operacional de tratamento na última etapa da pesquisa para a verificação do aumento da biodegradabilidade do lixiviado eletro-oxidado.

### **3.3.1.1 Lodos ativados: conceitos básicos e aplicação ao tratamento de LAS**

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado, em nível mundial, para o tratamento de águas residuárias domésticas e industriais, em situações em que uma elevada qualidade do efluente é necessária para o descarte e a disponibilidade de área é limitada. No entanto, o sistema de lodos ativados inclui um índice de mecanização superior ao de outros sistemas de tratamento, implicando em maiores custos de implantação, operação e

manutenção, além disso, há elevada produção de lodo (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999; JORDÃO e PESSÔA, 2005).

Jordão e Pessôa (2005) explanaram que o termo lodo ativado se refere ao flocos produzido em um esgoto bruto ou decantado pelo crescimento de bactérias zooglías ou outros organismos, na presença de oxigênio dissolvido e que passa a ser acumulado em concentração suficiente graças ao retorno de outros flocos previamente formados.

Van Haandel e Marais (1999) relataram que várias pesquisas contribuíram para melhorias no desempenho do sistema de lodos ativados tanto em termos de eficiência de remoção de material orgânico da capacidade de tratamento por unidade de volume do sistema.

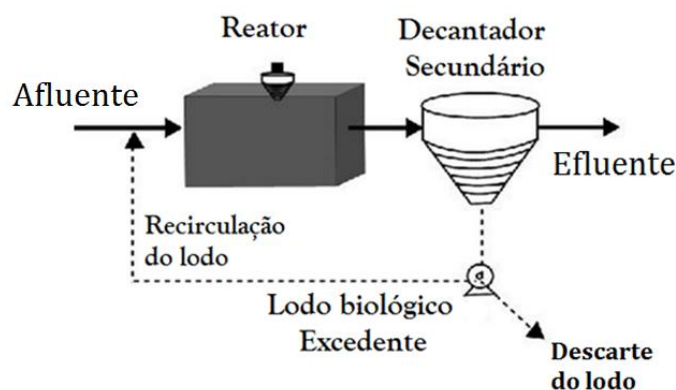
Na Tabela 4 estão apresentadas as eficiências possíveis de serem alcançadas em um sistema de lodos ativados.

**Tabela 4** – Eficiências típicas do processo de lodos ativados para esgoto sanitário

Características	DBO	SS
Efluente típico (mg L <sup>-1</sup> )	20 - 30	20 - 30
Remoção típica (%)	85 -95	85 - 95

Fonte: Jordão e Pessôa (2005)

Na Figura 5, estão ilustradas as principais fases e funcionamentos do sistema de lodos ativados, de maneira simplificada e, portanto com unidades separadas, como ocorre em fluxo contínuo de operação. O reator de fluxo intermitente no sistema de lodos ativados incorpora em um só “tanque” as etapas que compõe o processo de tratamento: decantação primária, oxidação biológica e decantação secundária, portanto, os processos passam a ser sequenciais no tempo e não em diferentes unidades.



**Figura 5** – Esquema simplificado de um sistema de lodos ativados convencional. Fonte: Adaptado de Von Sperling (2002).

Jordão e Pessôa (2005) apresentaram ainda algumas vantagens e desvantagens do sistema de lodos ativados. Entre as principais vantagens são citadas a maior eficiência de tratamento, flexibilidade de operação e menor área ocupada em relação à filtração biológica, por exemplo. No entanto, a operação costuma ser mais delicada, sendo necessário um completo controle de laboratório principalmente quanto à microbiologia presente no tratamento.

O floco de lodo ativado, além de desempenhar um papel fundamental no processo de remoção da matéria orgânica, permite que os principais microrganismos envolvidos se organizem na unidade estrutural do floco, sendo capaz de se separar do líquido por sedimentação, em unidades de sedimentação, permitindo que o efluente esteja clarificado (ALBUQUERQUE, 2012).

Deve-se salientar que a estrutura dos flocos pode ser composta por duas principais: a micro e a macroestrutura. As bactérias, protozoários e metazoários são os constituintes principais da microestrutura dos flocos, e o equilíbrio entre as bactérias formadoras de flocos e as filamentosas (macroestrutura) é fator determinante para que tais estruturas possam apresentar uma boa resistência. Caso não haja equilíbrio e os organismos filamentosos predominem, é então formada uma microestrutura que pode prejudicar a sedimentação dos flocos (JENKINS, RICHARD e DAIGGER, 2003).

Para a remoção de matéria orgânica (MO), faz-se necessário que ela seja o nutriente limitante, enquanto o nitrogênio e o fósforo estejam disponíveis em quantidade superior à mínima requerida pelos microrganismos (METCALF e EDDY; TCHOBANOGLOUS et al., 2003). Os microrganismos também possuem necessidades nutricionais e o equilíbrio ideal para o desenvolvimento satisfatório da biomassa é indicado como apresentando a relação 100: 5: 1, respectivamente para MO (DBO) : N : P. Na Tabela 5, foram apresentadas algumas das principais associações entre os microrganismos presentes no reator e as características do processo de lodos ativados.

O pH é um dos parâmetros químicos mais importantes para se atingir a eficiência em tratamentos biológicos. Algumas bactérias não sobrevivem em pH acima de 9,5 ou abaixo de 4,0. A situação ótima para o desenvolvimento destes microrganismos seria em pH neutro, entre 6,5 e 7,5 (MORAIS, 2005).

Quanto aos parâmetros físicos que influenciam no funcionamento de reatores de lodos ativados, pode-se citar a temperatura e a aeração como tendo grande importância. Existe uma

tendência de aumento da taxa de oxidação com a elevação da temperatura até uma temperatura ótima, a partir de então a taxa decresce, ressaltando-se que a influência exercida pela temperatura no processo de lodos ativados decresce com a elevação da idade do lodo (VON SPERLING, 2002). Sobre a aeração, é recomendado que a concentração de oxigênio dissolvido no tanque de aeração seja mantida em torno de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , porém na prática, costuma-se manter essa concentração entre 2 e  $4 \text{ mg L}^{-1}$  (METCALF e EDDY: TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

**Tabela 5** – Associação entre microrganismos e características do processo de lodos ativados.

<b>Microrganismos</b>	<b>Características do processo</b>
Predominância de flagelos e Rizópodes	Lodo jovem, característico de início de operação, ou idade de lodo baixa;
Predominância de Flagelados	Deficiência de aeração, má depuração e sobrecarga orgânica;
Predominância de Ciliados	Boas condições de depuração;
Pedunculados e Livres; presença de Arcella	Boa depuração
Presença de Aspidisca costata (Ciliado livre)	Nitrificação
Presença de Trachelophyllum (Ciliado livre)	Idade de lodo alta
Presença de Vorticella microstoma (ciliado pedunculado) e baixa concentração de ciliados livres	Efluente de má qualidade
Predominância de anelídeos do gênero Aelosoma	Excesso de oxigênio dissolvido
Predominância de filamentos	Intumescimento do lodo

Fonte: VAZOLLÉR et al. (1989)

### **3.3.1.2 Tratamento combinado de lixiviado e esgoto**

O tratamento combinado de lixiviado com esgoto sanitário baseia-se resumidamente no lançamento do lixiviado no afluente de estações de tratamento de esgoto (ETEs) em concentrações que não causem perda de eficiência no sistema, de modo que o efluente tratado continue atendendo às exigências legais vigentes no local.

O lixiviado de aterro sanitário pode conter quantidade significativa de compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos, e, portanto não poderia ser simplesmente introduzido ao sistema de tratamento de esgoto (BOHDZIEWICZ, BODZEK e GÓRSKA, 2001). O

direcionamento para tais sistemas pode acontecer em caráter provisório ou definitivo, a fim de se evitar contaminação direta do meio ambiente do entorno do aterro sanitário, e em vista disso, estudos desses tratamentos combinados com esgoto sanitário em estações de tratamento de efluente (ETEs) são necessários ainda. Amplamente utilizada nos Estados Unidos, Europa e Japão, essa prática sofre ainda hoje questionamentos sobre as interferências que o lixiviado, em função das suas características, pode promover nos processos de tratamento, especialmente nos biológicos (FERREIRA et al., 2009).

O tratamento ideal de lixiviado de aterro sanitário, com o intuito de se reduzir os impactos negativos sobre o meio ambiente, ainda é um desafio. A complexidade e variabilidade da composição dessa água residuária tornam ainda mais difícil a tentativa de se estabelecer recomendações gerais. Os métodos apresentados na literatura mostram a grande diversidade de processos aplicados ao tratamento de lixiviado, sendo notória a necessidade de se avaliar cada caso e adotar o sistema mais adequado para cada tipo de lixiviado, segundo suas características e os padrões de lançamento que devem ser alcançados.

O consórcio de lixiviado com esgoto sanitário tem sido empregado em diversos países como forma de se reduzir custos na implantação de unidades de tratamento nos aterros sanitários. Um argumento favorável ao tratamento combinado com esgoto sanitário é que o lixiviado possui elevadas concentrações de nitrogênio, enquanto que o esgoto possui elevadas concentrações de fósforo (LEMA, MENDEZ e BLAZQUEZ, 1988), porém tal argumento não seria o mais importante na problemática brasileira, uma vez que o esgoto sanitário poderia suprir a necessidade de nutriente necessária; muitas vezes, no Brasil, vazões significativas de lixiviado de aterro sanitário são direcionadas a ETE visando o consórcio com o esgoto sanitário e então além de se estabelecer as condições em que tais lançamentos poderiam ocorrer, há uma enorme necessidade em estudar os efeitos quanto ao tratamento efetivo de tal efluente.

O emprego da técnica de tratamento combinado está sendo cada vez mais difundido, embora ainda não estejam claros quais são os efeitos causados pela adição de lixiviado em ETEs: se há redução da eficiência do tratamento, baixa estabilização da biomassa, sedimentação do lodo ou acúmulo de metais no lodo. Existe também a hipótese de ocorrer apenas uma diluição do lixiviado no esgoto, sem efetiva degradação dos seus compostos, uma vez que a análise individualizada de compostos por meio de separação molar ou análises em cromatografia líquida é dispendiosa e inviável de ser aplicada em lixiviado de aterro sanitário.



No Brasil, o tratamento combinado de lixiviado de aterros em estações de tratamento de esgoto sanitário vem sendo utilizado em São Paulo (SP) (BOCCHICLIERi, 2005), Porto Alegre (RS), Rio de Janeiro (RJ) e Juiz de Fora (MG) (FACCHIN ET AL., 2000; CASTRO, 2001; FERREIRA et al., 2007; MARQUES et al., 2010). No entanto, há muitos fatores que devem ser levados em consideração ao se adotar essa forma de “tratamento” como alternativa, uma vez que quantidades muito altas de lixiviado podem comprometer o sistema de tratamento existente e prejudicar a qualidade final do efluente produzido (TURETTA, 2011).

### 3.3.2 Tratamento físico-químico de LAS

Tratamentos físicos e químicos para a lixiviados de aterros são usados em uma linha adicional de tratamento, como ocorre em pré-tratamentos e purificação complementar, ou para tratar um poluente específico, como no caso do *stripping* de amônia (RENOU et al., 2008a).

Vale ressaltar que apesar da eficácia na remoção da amônia, associa-se como limitação do *air stripping* o lançamento do gás de arraste, contendo os contaminantes extraídos da fase líquida, para a atmosfera, podendo causar vários impactos ambientais e problemas de saúde (RENOU et al., 2008a) e o recolhimento de tais gases não necessariamente é simples e viável.

Inúmeras substâncias voláteis podem ser removidas do lixiviado por volatilização, através do processo físico de arraste com ar (*air striping*). Para o caso específico da amônia, o processo recebe o nome de “arraste de amônia” (*air stripping*), podendo ser chamado resumidamente de “arraste de amônia” (SOUTO, 2009). Para a remoção da amônia, presente em grandes quantidades no lixiviado, pode ser necessário elevar o pH do meio, de modo que favoreça a transformação do íon amônio em amônia livre (MORAVIA, 2010) e segundo Souto (2009), ainda que não seja estritamente necessária, a alcalinização pode ser usada como complemento de tratamento - para remoção de metais, por exemplo. Porém a diminuição do pH se faz necessária para que sejam usados processos biológicos em seguida, e o uso de produtos químicos tende a encarecer o processo.

Coagulação, floculação, precipitação química e oxidação são os métodos de tratamento de lixiviados químicos mais comuns (NGO, GUO e XING, 2011). Tatsi et al. (2003) aplicaram as técnicas de tratamento de coagulação e precipitação para lixiviado de aterro e a remoção quase completa da cor foi obtida em todos os casos, porém o uso de misturas de coagulantes não resultou no aumento de remoção de poluentes. Silva (2009b)

afirma que os tratamentos baseados em processos físico-químicos são capazes de promover a degradação ou até mesmo a mineralização da matéria poluente refratária dos lixiviados de aterro sanitário, reduzindo significativamente seu potencial poluidor.

### 3.3.3 Novas tendências do tratamento de LAS

Em paralelo aos processos de tratamentos biológicos, como já citado anteriormente, autores como Geenens, Bixio e Thoeye (2001) e Wu et al. (2004) obtiveram aumento na eficiência do tratamento biológico utilizando pré-tratamento com ozônio antes do tratamento biológico de lixiviados de aterros; o tratamento prévio com ozonização reduziu a relação de biodegradabilidade representada por DQO/DBO, o que indica uma melhoria quanto à adequação do efluente ao tratamento biológico.

Neczaj, Okoniewska e Kacprzak (2005), investigaram a eficiência da aplicação de ultrassom para a melhoria da tratabilidade biológica de lixiviados gerados em um aterro sanitário de resíduos sólidos. Um reator em escala de laboratório operando em batelada (SBR) foi utilizado para a análise que verificou o efeito dos diferentes parâmetros da sonificação na eficiência do tratamento biológico. A otimização de tal sistema, possibilitou um aumento significativo na remoção de compostos nitrogenados e da matéria orgânica presente em lixiviado bruto irradiado por ultrassom.

Silva (2009a) reitera em seu trabalho que a oxidação parcial dos poluentes pode causar modificação favorável quanto à sua recalcitrância e toxicidade, viabilizando a aplicação subsequente de um processo biológico convencional como, por exemplo, o de lodos ativados.

O processo de separação por membranas é uma tecnologia que vem sendo bastante pesquisada para tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Mesmo com os problemas e limitações que foram encontrados, trata-se de uma técnica que atinge altas taxas de remoção de matéria orgânica e cor (PETERS, 1998; PIATKIEWICZ, BIEMACKA e SUCHECKA, 2001; FRASCARI et al., 2004; INCE et al., 2010; MORAVIA, 2010).

A combinação de processos químicos, biológicos e físico-químicos apresenta como ganho a sinergia das vantagens de cada processo único, e tem sido documentado para ser eficaz para o tratamento de lixiviados de aterros estabilizados (DI IACONI, RAMADORI e LOPEZ, 2006; LANGE et al., 2006; RENOUE et al., 2008a; SILVA, 2009b; WU et al., 2011).

Nos últimos anos, as tecnologias eletroquímicas têm causado grande interesse porque oferecem meios eficazes para resolver os problemas ambientais relacionados a tratamentos de efluentes (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006; ANGLADA et al., 2011a; PERALTA-HERNÁNDEZ et al., 2012). A compatibilidade ambiental é a principal característica do método, que utiliza energia elétrica e pode dispensar muitas vezes a adição de produtos químicos.

A eletroquímica pode ser utilizada em tratamento de efluentes visando o aumento da biodegradabilidade do efluente para que a eficiência de degradação biológica seja incrementada e conseqüentemente haja diminuições nas concentrações da DQO e do nitrogênio amoniacal. A degradação deste último composto ocorre principalmente por meio de processos indiretos de oxidação que utilizam o hipoclorito formado através da oxidação dos cloretos presentes no lixiviado (CABEZA et al., 2007; CABEZA, URTIAGA e ORTIZ, 2007). O método eletroquímico para a mineralização de poluentes orgânicos é uma nova tecnologia e tem atraído muita atenção, talvez pelo fato de consumir apenas energia elétrica no processo (KAPALKA, FOTI e COMNINELLIS, 2008).

Um processo de duas etapas combinadas, consistindo na coagulação eletroquímica com anodos de ferro e a oxidação eletroquímica com anodo de diamante dopado com boro (BDD), foi desenvolvido para o tratamento de um efluente real (PANIZZA e CERISOLA, 2009), atingindo altas eficiências em sua operação.

Na subseção 3.4, serão apresentados os principais conceitos da eletroquímica necessários para um melhor entendimento do processo utilizado neste estudo.

### **3.4 Eletroquímica ambiental**

Strokach (1975) cita que a utilização de eletricidade aplicada ao tratamento de águas foi proposta pela primeira vez no Reino Unido, em 1889.

Considera-se que o processo eletroquímico tem uma utilização generalizada em tratamento de água e de águas residuárias devido à suas características, tais como um curto período de tratamento, a não necessidade produtos químicos e menor formação de lodo. No entanto, mesmo com tais vantagens, o processo apresenta algumas desvantagens tais como a

troca de anodos como eletrodos, caso haja consumo ou desgaste, e os altos custos de operação, uma vez que os valores variam com o preço cobrado pela eletricidade no local.

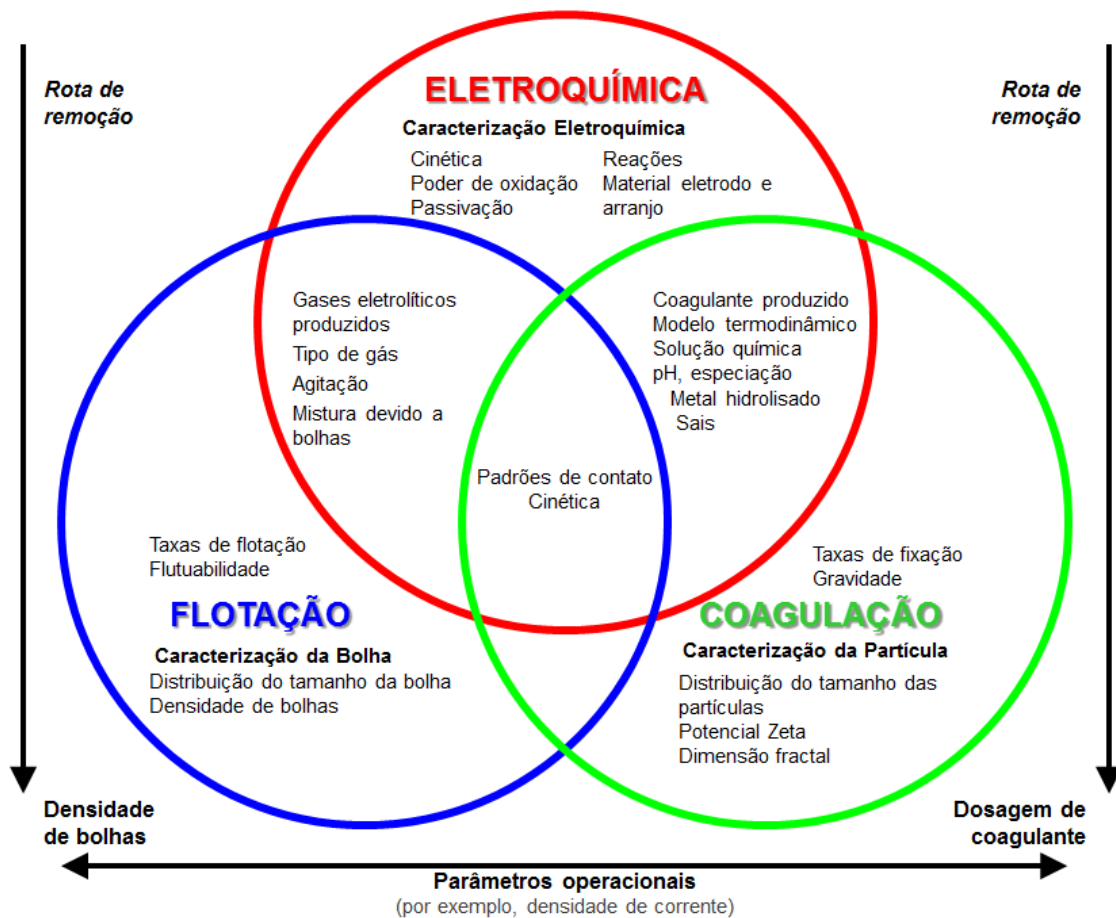
O tratamento eletroquímico pode ser dividido em quatro tipos principais: eletrocoagulação, eletroflotação, eletro-oxidação e eletrorredução. Os mecanismos de eletro-oxidação e de eletrorredução aplicam-se principalmente à remoção de compostos solúveis na água, enquanto os mecanismos associados à eletrocoagulação e a eletroflotação são mais aplicados para tratamento de efluente com presença de materiais em suspensão.

A aplicação de eletrocoagulação tem sido combinada com tecnologias de separação mais comuns, incluindo flotação de ar dissolvido, a eletroflotação, filtração e clarificação (HOLT, BARTON e MITCHELL, 2005). Durante o processo de eletrocoagulação, os processos eletroflotação e eletro-oxidação podem ocorrer simultaneamente. No processo, poluentes são oxidados e, podem simultaneamente ser arrastados para a superfície da água. De tal forma, existem três mecanismos simultâneos que interferem diretamente na eficiência de remoção de poluentes (VELI, ÖZTÜRK e DIMOGLO, 2008). As principais vantagens da eletrocoagulação podem ser resumidas quanto à alta eficiência de remoção de partículas, as estações de tratamento compactas, relativo baixo custo e a possibilidade de automação (SHEN et al., 2003).

A eletrocoagulação envolve a geração de coagulantes “*in situ*” através da dissolução de íons de alumínio eletricamente ou de ferro a partir de, respectivamente, eletrodos de alumínio ou de ferro. A geração de íons de metais ocorre no anodo, o gás hidrogênio é liberado a partir do catodo, porém o gás hidrogênio também ajudaria a flutuar as partículas floculadas para superfície da água; este processo pode receber o nome de eletroflotação (CHEN, 2004). Veli, Öztürk e Dimoglo (2008) afirmaram que pelo fato de a eletrocoagulação não necessitar da adição de reagentes químicos, o processo para o tratamento de lixiviados torna-se viável devido à fácil regulação e possível automação do equipamento. Os íons gerados podem se hidrolisar prontamente e produzir hidróxidos correspondentes quando a reação se dá em pH adequado. Os hidróxidos de alumínio gerados possuem maior afinidade para capturar os poluentes nas águas residuárias, causando uma coagulação mais efetiva do que os dos coagulantes de alumínio convencionais.

Um quadro conceitual simplificado é mostrado na Figura 6. Cada área traz uma perspectiva da eletrocoagulação, como representado por diagrama de Venn. O objetivo é mostrar como a complexidade da eletrocoagulação pode ser simplificada usando uma abordagem reducionista. Fenômenos relevantes, métodos de caracterização e ferramentas são

destaque em cada área do diagrama. As informações apresentadas na interseção entre duas curvas fechadas representam o conhecimento que sobrepõe às duas áreas representadas. Por exemplo, a modelação da termodinâmica química da solução de cátions metálicos hidrolisados tem relação com a eletroquímica e com a coagulação. A área de interseção central pode ser utilizada para compreender e descrever eletrocoagulação como um todo, considerando o padrão de contato ou mistura e a cinética do processo, com as interações possíveis de ocorrerem (HOLT, BARTON e MITCHELL, 2005).



**Figura 6-** Cinética da eletrocoagulação e como as diferentes áreas podem interagir durante o processo. Fonte: (Holt, Barton e Mitchell, 2005)

A utilização de processos de oxidação eletroquímica para o tratamento de águas residuárias pode ser considerada uma alternativa promissora, devido à sua facilidade operacional e à sua eficiência para a destruição de partículas de poluentes, compostos orgânicos especialmente refratários (CABEZA, URTIAGA e ORTIZ, 2007). Em contraste com o processo de oxidação química em que oxidantes fortes são usados para alcançar um tratamento eficiente, o processo eletroquímico consome principalmente energia elétrica não sendo necessário adicionar reagentes químicos (MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2011),

o que evita problemas como a disposição final de lodos e evita ou diminui a possibilidade de que sejam formados organometálicos e que o volume a ser descartado seja ainda maior (REZENDE et al., 2010).

A eletroquímica pode ser um processo muito eficaz, porém mais oneroso que o tratamento biológico. Uma boa alternativa para a utilização da tecnologia eletroquímica e melhorar a qualidade do efluente seria aproveitá-la como uma técnica de refino de águas residuárias; assim, poderia ser empregada para se atingir um aumento quanto à biodegradabilidade dos efluentes para que seja viável a aplicação do processo de oxidação biológica (CAÑIZARES et al., 2009).

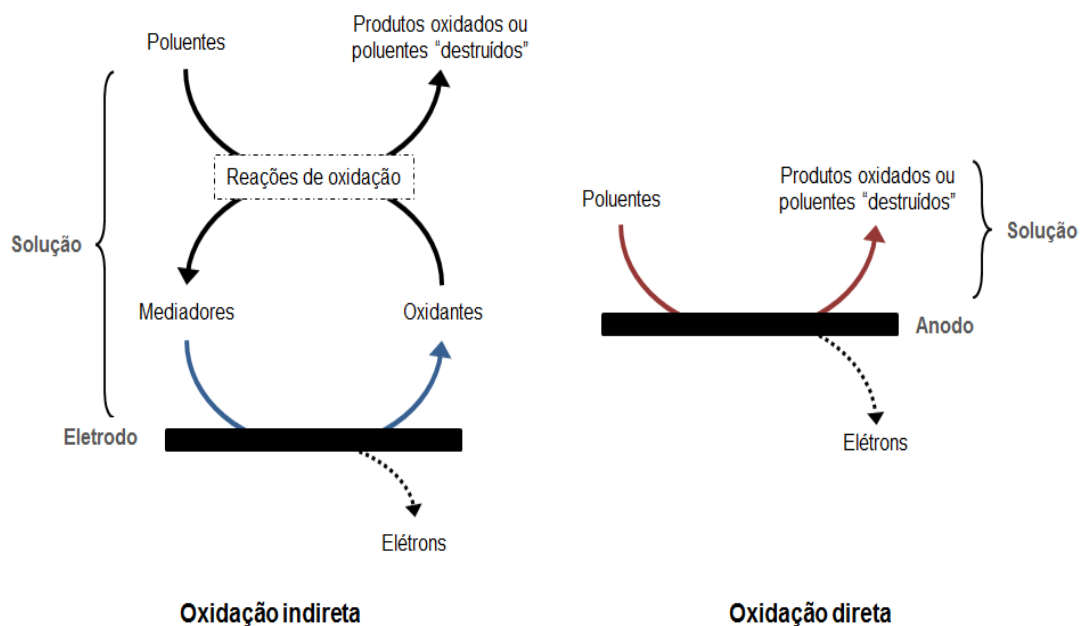
Diferentes materiais de anodo, pH, densidade de corrente, concentração de cloretos e eletrólitos podem influenciar a remoção de poluentes e conseqüentemente o consumo de energia; logo, devem ser analisados separadamente, a fim de se garantir um melhor aproveitamento do processo eletroquímico a ser utilizado.

Existem muitos fatores que podem influenciar a oxidação eletroquímica, desde a distância entre os eletrodos, a área das placas, a força iônica da solução, além da tensão demandada no processo, que deve ser cuidadosamente selecionada a fim de se manter a estabilidade dos eletrodos e evitar reações secundárias. As reações “secundárias” podem diminuir a eficiência de corrente, aumentando assim o custo operacional, conseqüentemente causando interferência na reação desejada, pois ocorreria a evolução vigorosa de gás ou variações de pH em torno dos eletrodos (YANG et al., 2004).

A tecnologia eletroquímica oferece um meio eficiente de controle da poluição por meio de reações redox, seja através das reações diretas entre as espécies poluentes e as superfícies eletródicas ou do sinergismo destes processos com o poder de espécies oxidantes geradas *in situ*. Alguns processos eletroquímicos aplicados ao tratamento de efluentes, contendo substâncias orgânicas, propõem a conjugação dos processos anódicos de oxidação com a produção catódica “*in situ*” de espécies oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (ROCHA et al., 2009).

### 3.4.1 Eletro-oxidação direta e indireta

O processo de eletro-oxidação pode ocorrer por diversos caminhos. Tanto a oxidação eletroquímica direta quanto a indireta podem ser consideradas e têm sido estudadas em diferentes lugares para o tratamento de águas residuárias, inclusive industriais (CHEN, 2004; MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006; PANIZZA e CERISOLA, 2009). Os poluentes podem ser removidos por (i) eletrólise direta, onde poluentes trocam diretamente com a superfície do anodo, sem envolvimento de outras substâncias, ou (ii) a eletrólise indireta, onde os poluentes orgânicos não trocam elétrons diretamente com a superfície do anodo, mas sim através da mediação de algumas espécies eletroativas regeneradas, que agem como intermediários para os elétrons entre o eletrodo e os compostos orgânicos (PANIZZA E CERISOLA, 2009). Os processos de oxidação eletroquímica, direta e indireta, podem estar ambos envolvidos na degradação de um mesmo poluente. Na Figura 7 podem ser observados ambos os processos citados.



**Figura 7**– Caminhos de degradação de poluentes utilizando a oxidação eletroquímica (a- oxidação indireta e b - oxidação direta). Fonte: adaptada a partir de Deng e Englehardt (2007).

Dois processos são descritos na literatura como sendo caminhos preferenciais durante a oxidação anódica de poluentes orgânicos (ANGLADA, URTIAGA e ORTIZ, 2009a):

- Compostos orgânicos são parcialmente oxidados (Equação 1) e um tratamento posterior seria necessário para complementar a remoção:



Equação 1

- Compostos orgânicos são transformados em água, dióxido de carbono e compostos inorgânicos (Equação 2):



Durante a oxidação eletroquímica indireta, um agente oxidante forte é eletroproduzido na superfície do anodo e, em seguida destrói os poluentes presentes na solução. A eletro-oxidação indireta dos poluentes pode ocorrer quando há presença de íons de cloreto, de ferro ou de prata, sendo o primeiro o mais importante, do ponto de vista das aplicações práticas, devido ao fato dos cloretos serem um componente comum a vários efluentes industriais (SZPYRKOWICZ, JUZZOLINO e KAUL, 2001).

O oxidante eletroquímico mais comum é, provavelmente, o cloro que é formado pela oxidação do cloreto no anodo. Deve notar-se que o cloreto é encontrado amplamente em muitos efluentes (CHIANG, CHANG e WEN, 1995) e, potencialmente, pode ser oxidado para formar cloro/hipoclorito durante um processo de oxidação eletroquímica.

A produção de componentes de cloro livre ou ativo (cloro livre disponível,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  e  $\text{OCl}^-$ ) é normalmente o objetivo da eletrólise, devido à alta capacidade de desinfecção apresentada por estas espécies (BERGMANN e ROLLIN, 2007), além de apresentarem alto poder oxidante e significativa degradação indireta de compostos presentes no efluente.

Em geral, o cloro ativo é um produto da eletrólise gerado tanto em óxido misto quanto em anodos de diamante dopado. No entanto, o mecanismo de formação, a eficiência da corrente e comportamento de reação são significativamente diferentes nos dois casos. Enquanto os valores de cloro medidos em experimentos utilizando óxido misto costumam aumentar continuamente até atingir um limite, em experimentos com anodos de diamante, um máximo de cloro ativo é alcançado logo após o início do experimento (BERGMANN e ROLLIN, 2007).

Uma vez que o efeito de oxidação indireta do cloro/hipoclorito é considerado o mecanismo predominante para a remoção de poluentes a partir de um efluente, contendo cloreto, sabe-se também que compostos orgânicos clorados podem ser produzidos como subprodutos durante o processo. Os poluentes são degradados em solução por meio da reação de oxidação do oxidante regenerado. Embora o papel de cloro ativo na oxidação dos poluentes orgânicos não seja claro, acredita-se que a oxidação de amônia, por exemplo, ocorra geralmente por intermédio deste mecanismo. O uso extensivo de cloro ativo e à presença de



cloreto em efluente possibilitando a formação do cloro ressaltam a importância deste oxidante desejável na eletroquímica.

A possível formação de compostos organoclorados intermediários ou produtos finais dificulta a ampla aplicação da eletroquímica (NAUMCZYK, SZPYRKOWICZ e ZILIO-GRANDI, 1996), portanto outras análises devem ser realizadas para garantir que níveis de tais elementos não cause um aumento significativo quanto à toxicidade do efluente final.

Ainda segundo Szpyrkowicz, Juzzolino e Kaul (2001), as reações de oxidação anódica de íons de cloreto, para formar moléculas de cloro, são exemplificadas nas Equações 3 e 4.



Os íons hipoclorito são produzidos como o produto da hidrólise das moléculas de cloro em solução aquosa, apresentado nas Equações 5 e 6.



Processos de oxidação das substâncias orgânicas por cloro ativo na presença de um catalisador de seguir o mecanismo de reações em cadeia. A melhor eficiência de remoção obtida pela utilização de cloretos indicaria que os poluentes seriam removidos preferencialmente por oxidação indireta mediada por cloro desenvolvida no anodo (SZPYRKOWICZ, JUZZOLINO e KAUL, 2001).

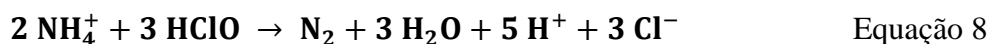
O eletrodo de  $\text{PbO}_2$  tem a capacidade de gerar gás ozônio, uma espécie altamente oxidante. Por outro lado, eletrodos como os de  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$  são conhecidos pela geração de gás cloro quando a eletrólise é realizada na presença de íons cloreto e a partir do cloro gasoso, dependendo do pH, forma-se ácido hipocloroso e/ou íon hipoclorito (PANIZZA E CERISOLA, 2009).

A degradação do íon amônio ocorre principalmente devido ao processo de oxidação indireta. O poluente presente na solução é degradado pelos oxidantes fortes gerados pelas reações eletroquímicas, uma vez que na presença de cloreto, o cloro é gerado na superfície do anodo (CABEZA et al., 2007).



A velocidade da reação (1) pode ser controlada pela cinética da reação, ou por transferência de massa, em função da densidade de corrente aplicada, da concentração de íons de cloreto e das condições hidrodinâmicas. A reação do anodo é seguido pela difusão do cloro

molecular, para o produto a granel e a desprotonação para formar o ácido hipocloroso e íons hipoclorito, dependendo do pH. A formação anódica de cloro está acoplada à sua reação homogênea com íons de amônio, conforme representado pela equação 8 (CABEZA et al., 2007):



Outros oxidantes comuns que podem ser eletroquimicamente produzidos são o peróxido de hidrogênio, ácido peroxodisulfúrico ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) e ozônio. Mediadores catalíticos de metal ( $\text{Ag}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ , etc.) também são utilizados para a geração de radicais hidroxilas, tal como ocorre no sistema eletro-fenton. No entanto, a utilização de íons de metais pode resultar em um efluente com uma toxicidade mais elevada que a da água residuária inicial.

Uma outra possibilidade de oxidação indireta é a geração eletroquímica de íons persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) a partir de íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ou ainda de íons monohidrogenossulfato ( $\text{HSO}_4^-$ ), como mostrado nas reações abaixo (SERRANO et al., 2002):



O íon persulfato pode ser decomposto para formar radicais sulfato (Equação 11), que podem degradar a matéria orgânica. Essa decomposição é realizada por algum ativador, como calor ou luz, e, portanto, em condições normais de temperatura, por exemplo, não apresenta efeito importante na degradação (PEREIRA, 2011).

### 3.4.2 Material de eletrodos

Diferentes tipos de materiais de anodo ( $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ ,  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ti}/\text{Pt}$ ,  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  e DDB) e diversos efeitos operacionais foram avaliados por Deng e Englehardt (2007) e Anglada, Urtiaga e Ortiz (2009a)

O eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) começou a ser estudado recentemente e é considerado um material inovador a ser utilizado na remediação eletroquímica de efluentes que contêm poluentes orgânicos (CHIANG, CHANG e CHUNG, 2001), é quimicamente estável e pode ser operado com uma ampla janela eletroquímica (FRYDA et al., 2003). Muitas publicações (LACASA et al., 2012; PERALTA-HERNÁNDEZ

et al., 2012; URTIAGA et al., 2012; BAGASTYO et al., 2013; PANIZZA E MARTÍNEZ-HUITLE, 2013), confirmam a importância deste material, ao utilizar o diamante dopado com boro (DDB) para completa mineralização de substâncias orgânicas.

O fator-chave na oxidação direta é a formação dos radicais hidroxila na superfície do eletrodo. Em geral, os anodos de alto poder de oxidação são caracterizados por uma interação do radical hidroxila nos eletrodos, resultando em uma alta corrente eficiente para a oxidação orgânica e uma atividade eletroquímica de baixa para a evolução de oxigênio, podendo ser considerado um material adequado à eletroquímica para degradação de substâncias orgânicas (KAPALKA, FOTI e COMNINELLIS, 2008).

O poder oxidante está relacionado ao tipo de interação entre a espécie de oxigênio adsorvida química ou fisicamente (PEREIRA, 2011). De acordo com a Tabela 6, quanto mais fraca a interação entre os radicais hidroxila adsorvido sobre o eletrodo, maior o poder oxidante deste último, uma vez que o radical formado seria mais reativo. Quanto ao sobrepotencial de oxidação da água, Pereira (2011) ainda afirma que quanto maior este for, maior também será o poder oxidante do material, visto que menos radicais serão perdidos para a geração de  $O_2$  devido à baixa interação destes com o substrato. Sendo assim, o eletrodo de DDB reúne essas duas características importantes sendo, portanto, entre os mostrados, o eletrodo que possui maior poder oxidante.

**Tabela 6** – Poder oxidante de eletrodos utilizados em processos de oxidação de compostos.

Eletrodo	Potencial de Oxidação (V)	Sobrepotencial de evolução de $O_2$ (V)	Entalpia de adsorção do M-OH	Poder de Oxidação de anodos
RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (DSA-Cl <sub>2</sub> )	1,4 – 1,7	0,18	Adsorção <b>química</b> do radical •OH na superfície do eletrodo	
IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (DSA-O <sub>2</sub> )	1,5 – 1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7 – 1,9	0,30		
Ti/PbO <sub>2</sub>	1,8 -2,0	0,50		
Ti/SnO <sub>2</sub> - Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,9 – 2,2	0,70		
p- Si/BDD	2,2 – 2,6	1,30	Adsorção <b>física</b> do radical •OH na superfície do eletrodo	

Fonte: ADAPTADA KAPALKA, FOTI e COMNINELLIS (2008).

O uso do DSA para tratamento de água residuárias levou a uma evolução tecnológica da eletro-oxidação, reduzindo assim os custos operacionais e de investimento (VOGEL et al., 2000; TURRO et al., 2011; LACASA et al., 2012). Turro et al. (2011), complementa que os eletrodos DSA possuem alta atividade eletrocatalítica, alta estabilidade à corrosão anódica, e excelente estabilidade mecânica.

O eletrodo produzido a partir de titânio é considerado um bom material de aplicação e este metal tem sido amplamente utilizada na DSA® há mais de 40 anos (CHEN, 2004). São os eletrodos mais comumente investigados para aplicações de oxidação eletroquímica: os de óxidos metálicos mistos (PANIZZA e CERISOLA, 2009). A sua atividade eletrocatalítica é determinado pelo material de revestimento e da sua interação com  $\bullet\text{OH}$  eletrogerado. Anodos revestidos com  $\text{Pt}^-$ ,  $\text{IrO}_2$  e  $\text{RuO}_2$  têm uma forte interação com o  $\bullet\text{OH}$  quimicamente sorvida e são caracterizados por um baixo sobrepotencial de evolução de  $\text{O}_2$ , o que resulta no seu baixo poder oxidante (PANIZZA E CERISOLA, 2009; PANIZZA e MARTÍNEZ-HUITLE, 2013).

Fernandes et al. (2012) afirmam que anodos de óxidos metálicos demonstram baixo consumo de energia, pois são mais condutores do que BDD e também devido ao efeito eletrocatalítica de óxidos. Assim,  $\text{Ti/Pt/PbO}_2$  and  $\text{Ti/Pt/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$  são boas alternativas como materiais de anodo para o tratamento de efluentes de difícil degradação, tais como os lixiviados de aterros sanitários.

### 3.4.3 Consumo de energia e eficiência de corrente

Para avaliar o efeito da densidade de corrente nas eletrólises pode ser calculada a eficiência instantânea de corrente ( $\Phi_{\text{inst}}^e$ ) ao longo do processo para as densidades de corrente utilizadas, segundo a equação 12:

$$\Phi_{\text{inst}}^e = \left( \frac{FV_R}{8I} \right) \frac{d\text{DQO}}{dt} \approx \left( \frac{FV_R}{8I} \right) \frac{\text{DQO}_t - \text{DQO}_{t+\Delta t}}{\Delta t} \quad \text{Equação 12}$$

onde  $\text{DQO}_t$  correspondem à demanda química de oxigênio ( $\text{g dm}^{-3}$ ) variando em função do tempo;  $I$  é a corrente elétrica utilizada;  $F$  é a constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $V$  é o volume a ser eletrolisado ( $\text{dm}^3$ ) e  $8$  é o equivalente em massa do oxigênio ( $\text{g eq}^{-1}$ )

Um parâmetro importante é o consumo energético molar em relação à DQO consumida ( $w_m$ ), que pode ser calculado pela Equação 13.

$$w_m = \frac{4 F U_{cel}}{3,6 * 10^6 \Phi_{med}^e} \quad \text{Equação 13}$$

onde  $F$  é a constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $U_{cel}$  o potencial de célula médio (V) monitorado ao longo dos ensaios. Portanto o consumo médio é obtido em  $\text{kW h mol}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ . Tal consumo energético pode ser ainda apresentado como citado por Kapalka, Foti e Comninellis (2008) e apresentada na Equação 14:

$$E = \frac{4 \cdot F \cdot V_c}{3600 \cdot \text{EOI}} \quad \text{Equação 14}$$

onde  $E$  é expresso em termos de energia por mol de DQO removida,  $\text{Kwh Kmol}^{-1}$  DQO;  $F$  representa a constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ );  $V_c$  é o potencial da célula eletrolítica; e  $\text{EOI}$  é o índice de oxidação química,  $0 < \text{EOI} < 1$ , pode ser expresso pela Equação 15:

$$\text{EOI} = \frac{\int_0^\tau \text{ICE}}{\tau} dt \quad \text{Equação 15}$$

em que  $\text{ICE}$  representa a eficiência da corrente instantânea e  $\tau$  o tempo de duração do tratamento eletroquímico.

#### 3.4.4 Eletroquímica aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário

Os métodos de pré-tratamento, materiais de anodo, pH, densidade de corrente, a concentração de cloreto e outros eletrólitos adicionais podem influenciar consideravelmente o desempenho. Apesar do alto consumo de energia e de o potencial de formação de compostos orgânicos clorados poder limitar sua aplicação, a oxidação eletroquímica é uma tecnologia promissora e eficiente para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário.

Apesar de fatores econômicos limitarem a ampla utilização, métodos eletroquímicos aplicados para tratamento de efluentes tem recebido considerável atenção por utilizarem reatores compactos que apresentam controle e operação relativamente simples.

Quanto à remoção de nitrogênio amoniacal em lixiviado de aterro sanitário, Chiang, Chang e Wen (1995) constataram que houve significativamente dominância quando em competição com a remoção de DQO quando sob oxidação indireta durante a eletro-oxidação.

Paralelamente Cossu et al. (1998) citam que a taxa de remoção de  $N-NH_3$  é menor que a da DQO na fase inicial de eletro-oxidação de um lixiviado velho, quando há predominância de oxidação direta e que  $N-NH_3$  foi substancialmente removido na fase da eletro-oxidação posterior, quando a oxidação indireta tornou-se predominante.

Ainda sobre a relação entre nitrogênio amoniacal e DQO, Chiang, Chang e Chung (2001) determinaram em seu trabalho que a remoção de DQO e de nitrogênio amoniacal têm taxas cinéticas que se comportam como pseudo-primeira ordem e ordem zero, respectivamente, enquanto Moraes e Bertazzoli (2005) relataram o perfil de decaimento de DQO e COT como correspondendo à cinética de segunda ordem e confirmaram que há competição entre remoção de  $N-NH_3$  e DQO ao longo do processo de oxidação eletroquímica.

A remoção de cor durante a eletro-oxidação dos lixiviados também tem sido investigada de Moraes e Bertazzoli (2005). Os pesquisadores relataram que 86% da cor foram removidos e esta remoção apresentava uma pseudo-segunda ordem cinética constante.

Moraes e Bertazzoli (2005) relataram ainda uma remoção de DQO de cerca de 50% ao se estudar um lixiviado de baixo teor de matéria orgânica (DQO aproximada de  $2000\text{ mg L}^{-1}$ ). Em contrapartida, Wang et al. (2012), mostram que a eliminação prévia de substâncias coloridas por coagulação química aumenta a eficiência dos processos fotoquímicos subsequentes.

Cañizares et al. (2004) propuseram um modelo em que o reator eletroquímico seria representado por uma combinação de três reatores interligados: dois desses reatores representam as zonas de reação catódica e anódica, com um volume igual ao das camadas de difusão para as reações diretas ou mediadas por hidroxila, enquanto o terceiro reator representa a zona maior, onde as reações químicas de oxidação indireta poderiam ocorrer.

Tauchert et al. (2006) realizaram um estudo de degradação de lixiviado por meio de eletroquímica utilizando uma grade de titânio (catodo) e o anodo de DSA comercial (composição nominal:  $Ti/Ru_{30}Ti_{70}O_2$ ) fornecido pela De Nora do Brasil Ltda e assistida fotoquimicamente por lâmpadas UV. A degradação eletroquímica do processo fotoeletroquímico foi significativamente dificultada pela presença de elevada coloração nas amostras de lixiviado bruto. Os autores observaram ainda, que a oxidação DQO ocorreu em um ritmo mais lento do que a remoção de cor. A eletro-oxidação de 1 L de lixiviado bruto do aterro por meio de um anodo de DSA resultou em 50% e 20% de remoção da cor e de DQO, respectivamente, após 5 h de tratamento. Níveis semelhantes de remoção de DQO também

foram obtidos por Chiang, Chang e Wen (1995) através de uma ampla variedade de materiais de anodo; a partir de 21% a 30% de remoção de DQO em anodos de grafite, PbO<sub>2</sub>/Ti, DSA e SPR (titânio revestido com óxido Sn-Pd-Ru).

A oxidação eletroquímica de lixiviados de aterros em condições adequadas pode remover grande parte da DQO e quase toda a amônia, além de remover significativamente a cor. Durante a eletro-oxidação, a degradação de poluentes parece ocorrer principalmente devido à oxidação indireta (DENG e ENGLEHARDT, 2007). Ainda segundo tais autores, duas desvantagens da eletro-oxidação que podem limitar a sua ampla aplicação no tratamento de lixiviados de aterros são o alto consumo de energia e o potencial para a formação de compostos orgânicos clorados.

OS estudos utilizando anodo de DDB realizados pelos grupos de Anglada e Ortiz (CABEZA et al., 2007; CABEZA, URTIAGA e ORTIZ, 2007; ANGLADA, URTIAGA e ORTIZ, 2009a; ANGLADA, URTIAGA e ORTIZ, 2009b; URTIAGA et al., 2009; ANGLADA, URTIAGA e ORTIZ, 2010; ANGLADA et al., 2011a; ANGLADA et al., 2011b; URTIAGA Et al., 2012) confirmam a eficiência para tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Em 2007, uma planta piloto de eletro-oxidação BDD foi instalada para se estudar o tratamento de lixiviados de aterros sanitários utilizando tecnologias de oxidação avançada. Testes no local foram realizados combinando tratamento aeróbio (lodos ativados), o processo Fenton e eletro-oxidação. Este último consiste em um reator eletroquímico com 1,05 m<sup>2</sup> de anodos de diamante dopado com boro. A eficiência global do sistema combinado foi de 99% a mineralização da matéria orgânica: 50% do TOC inicial foram degradados no tratamento aeróbio, 35% no processo de Fenton e os restantes 15% na etapa de eletro-oxidação. A eficiência de remoção de amônia foi superior a 90%, dos quais 50% era devida ao tratamento eletroquímico, uma vez que o processo de Fenton era incapaz de reduzir a concentração deste composto (ANGLADA, URTIAGA e ORTIZ, 2009a).

Cabeza et al. (2007) analisaram a viabilidade do processo de oxidação eletroquímica, utilizando o anodo de diamante dopado com boro (BDD), para tratar lixiviados bruto de um aterro municipal. Quando observada a influência da densidade de corrente aplicada no processo, pode-se perceber que foi muito mais significativa no caso da degradação de amônia do que na remoção de DQO.

Anglada, Urriaga e Ortiz (2009a) estudaram o efeito da densidade de corrente sobre o desempenho de oxidação eletroquímica de lixiviado variando a densidade de corrente aplicada entre o intervalo de 300 a 1200 A m<sup>-2</sup>. Embora a remoção completa da DQO tenha sido atingida para os ensaios realizados a 600, de 900 e de 1200 A m<sup>-2</sup>, uma fração residual de carbono refratário permanece no fim do tratamento. Além disso, a relação DQO/COD diminuiu com o tempo, atingindo valores inferiores a 0,5.

A eletro-oxidação de lixiviados de um aterro de resíduos sólidos industrial (RSI) foi realizada por Rao et al. (2009) em um reator de leito de carvão que funciona como eletrodo tridimensional (TDR). Tal oxidação eletroquímica dos compostos presentes no lixiviado em TDR apresentou alta eficiência de mineralização e baixo consumo de energia elétrica. A reação foi relatada como sendo mediada por cloretos e o modelo de cinética de reação seria o de pseudo primeira ordem dividida em duas fases.

Bashir et al. (2009) investigaram a oxidação eletroquímica de um lixiviado de aterro sanitário já estabilizado, com DQO de aproximadamente 1400 mg L<sup>-1</sup>. Tal estudo foi realizado em reatores operados em batelada com 500 mL de volume, utilizando sulfato de sódio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito suporte e eletrodos de grafite. Os autores relataram que para a redução de cerca de 70 % da matéria orgânica (demanda bioquímica de oxigênio e demanda química de oxigênio) e 84 % remoção de cor, a melhor condição seria com a densidade de corrente próxima a 80 mA cm<sup>-2</sup>.

Os ensaios nas instalações piloto, usando a área total de 1,05 m<sup>2</sup> do anodo, mostraram que a eficiência do processo em escala piloto foi semelhante ao do laboratório (área do anodo igual a 0,007m<sup>2</sup>) em termos de remoção de DQO, embora tenha sido claramente inferior em termos de eliminação de amônia (URTIAGA et al., 2009). O consumo específico de energia necessária para a eletro-oxidação da carga orgânica abaixo do limite de descarte (DQO < 160 mg L<sup>-1</sup>) em escala piloto foi de 35 kWh m<sup>-3</sup> (120 kWh kg<sup>-1</sup> DQO).

Uma combinação sinérgica de tratamento bioquímico e oxidação eletroquímica (SBEO) de lixiviado de aterro com o tratamento em um corte de diamante dopado com boro eletrodo é proposta por Zhao et al. (2010). As comparações entre o SBEO, oxidação eletroquímica, o tratamento bioquímico e tratamento bioquímico com o pré-tratamento de oxidação eletroquímica são feitas sistematicamente e mostram que este método se mostrou altamente eficiente e econômico do ponto de vista energético.



Li et al. (2011) investigaram a eficiência da eletrocoagulação e os fatores que afetam a eficiência de remoção de N-NH<sub>3</sub> e DQO do lixiviado, tais como: material de eletrodo, a densidade de corrente, o tempo de eletrólise, concentração de cloretos e pH da solução. O tratamento foi realizado num sistema em batelada, e os resultados mostraram que a eletrocoagulação podem ser aplicados ao lixiviado como pré-tratamento. As condições operacionais eram de densidade de corrente de 4,96 mA cm<sup>-2</sup>, a concentração de cloretos de 2319 mg/L, o tempo de operação de 90 minutos com o eletrodo de Fe, tendo obtido as mais altas eficiências de remoção de DQO e N-NH<sub>3</sub> nos valores de 49,8% e 38,6%, respectivamente.

A oxidação eletroquímica de lixiviados do aterro estabilizado com 2960 mg L<sup>-1</sup> a demanda química de oxigênio (DQO) ao longo de um anodo Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> foi investigada na presença de HClO<sub>4</sub> como o eletrólito de suporte (TURRO et al., 2011). Deu-se ênfase sobre o efeito do tempo de eletrólise (até 240 min) e temperatura (30, 60 e 80 °C), a densidade da corrente (8, 16 e 32 m Acm<sup>-2</sup>), o pH do efluente inicial, a concentração de HClO<sub>4</sub> (0,25 e 1 M) e a adição de NaCl (20 e 100 mM) ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 mM) como fonte de oxidantes eletrogerados extras. Tratamento de 240 min a 32 m Acm<sup>-2</sup> de densidade de corrente, 80° C e o pH ajustado a partir do seu valor inerente de 0,25 (isto é, após a adição de HClO<sub>4</sub>) a 3 produziram 90% de DQO, 65% do carbono total (CT) e de cor completa e fenóis totais (TPH) remoção de um consumo de eletricidade de 35 kWh kg<sup>-1</sup> DQO removido. Desempenho comparável (isto é, 75 % de redução do DQO) pode ser conseguida sem ajuste do pH , mas com a adição de 100 mM NaCl consumindo 20 kWh kg<sup>-1</sup> DQO removido.

Em adição à remoção de matéria orgânica, o estudo de Anglada et al. (2011a) se dirigiu à formação de compostos orgânicos clorados e nitrogenados, como um resultado da eletro-oxidação de matéria orgânica e de íon amônio e/ou nitrogênio orgânico na presença de íons cloreto. Ainda quanto à remoção de amônia e matéria orgânica, Urriaga et al. (2012) desenvolveram um modelo matemático generalizado para a descrição da cinética da eletro-oxidação da DQO e de íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup> presentes no lixiviado brutos utilizando anodos de diamante dopado com boro.

A oxidação anódica de um lixiviado de um aterro sanitário também foi avaliada por Fernandes et al. (2012), utilizando um anodo de diamante dopado com boro como um possível tratamento posterior ao biológico, de modo a diminuir a matéria orgânica recalcitrante restante. O tratamento mais favorável energeticamente foi atingido com amostras sem diluição, porém em densidade de corrente muito baixa. A relação de COD/DQO também

foi analisada e, aparentemente, a mineralização da matéria orgânica melhora com a diluição das amostras de lixiviado. Com os resultados obtidos, parece ser viável a aplicação da tecnologia eletroquímica como um tratamento terciário de lixiviados dos aterros sanitários, depois de um processo biológico, visando a eliminação de carga orgânica remanescente.

O tratamento eletroquímico de amostras de lixiviado de aterro sanitário foi realizado, utilizando processos de eletrocoagulação combinado com eletro-oxidação anódica, por Norma et al. (2012). A eletrocoagulação (CE) foi realizada com os anodos de consumo de ferro, em diferentes valores de pH inicial, com e sem agitação. Na oxidação anódica (AO) ensaios, um anodo de diamante dopado com boro foi utilizado e as densidades de corrente aplicadas de 10 a 30 mA cm<sup>-2</sup> foram testados. Nos tratamentos combinados, a mais alta eficiência de corrente média na oxidação anódica foi obtido para amostras com o pré-tratamento CE realizada a um pH de 6. Para o tratamento combinado com o tratamento prévio CE realizado a um pH natural de 8,6, ocorreu um aumento na densidade de AO atual que causou a uma diminuição da eficiência da corrente média.

As propriedades eletrocatalíticas de óxido ternário Ti-Ru-Sn (TiRuSnO<sub>2</sub>), PbO<sub>2</sub> e diamante dopado com boro (BDD) anodos foram comparados para a oxidação eletroquímica de lixiviado de aterro pelos autores (PANIZZA e MARTÍNEZ-HUITLE, 2013). Os resultados experimentais indicaram que após 8 horas de eletrólise, o anodo TiRuSnO<sub>2</sub> removeu apenas 35% de COD, 52% de cor e remoção de amônio 65%. Utilizando o anodo PbO<sub>2</sub>, tanto amônia quanto cor foram completamente removidas, mas ainda existia uma DQO residual (115 mg dm<sup>-3</sup>). O anodo DDB apresentou maior eficiência de corrente e um custo de energia significativamente menor do que outros eletrodos, além de eficiências de remoção mais expressivas.

Um novo processo eletroquímico (E-peroxone) foi empregado para tratar concentrados de lixiviado de aterros sanitários gerados a partir de osmose reversa de lixiviado bruto biologicamente pré-tratado (LI et al., 2013). No sistema E-peroxone, O<sub>3</sub> foi produzido a partir de O<sub>2</sub> usando um gerador de ozônio. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em geradas in situ, em seguida, reagiu com o O<sub>3</sub> aspergido para produzir um poderoso oxidante •OH, atingindo uma sinergia de O<sub>3</sub> e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (isto é, peroxone) sobre a degradação de poluentes orgânicos. Até 87% do carbono orgânico total (COT) foi removido após 4 horas do processo de E-peroxone. Em comparação, a ozonização, peroxone convencional (utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado), e o tratamento eletro-Fenton removeram apenas 45%, 65%, e 71% de TOC, respectivamente, em condições semelhantes de reação.

Os efeitos dos principais parâmetros do processo na remoção de poluentes orgânicos foram investigados de forma sistemática em um reator utilizando placa projetada e estrutura eletroquímica operando como em galvanoplastia (QUAN et al., 2013). Em condições experimentais, os parâmetros de operação ótimos foram densidade de corrente de  $65 \text{ mA cm}^{-2}$ , a velocidade de fluxo de  $2,6 \text{ cm s}^{-1}$  na folga entre os eletrodos, e concentração de íons cloreto inicial de  $5000 \text{ mg L}^{-1}$ . O DQO no lixiviado pode ser reduzida abaixo de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  após 1 hora de tratamento.

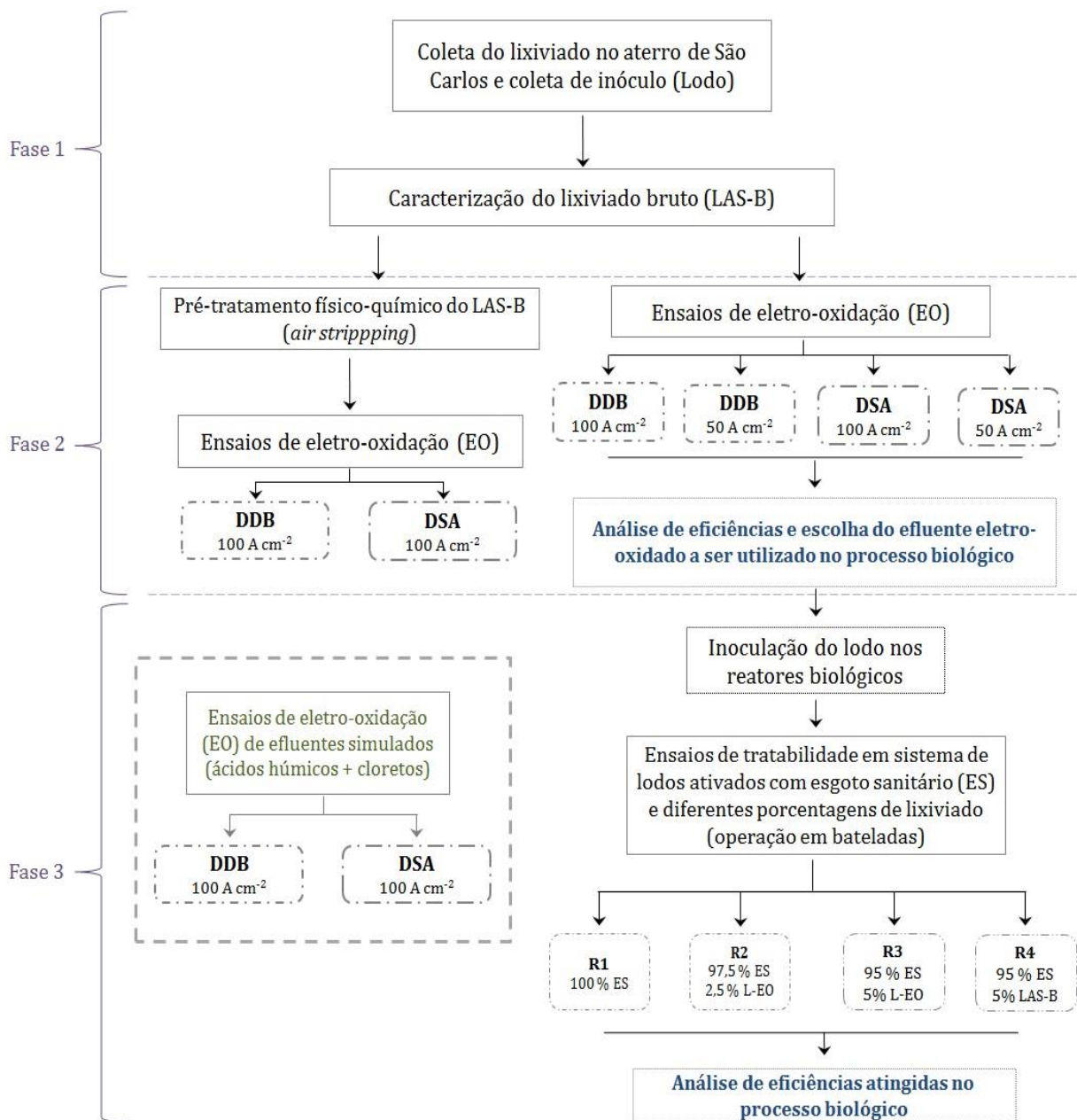
Quan et al. (2013) observou que a DQO no lixiviado diminuiu com o aumento da densidade de corrente aplicada. Este efeito da densidade de corrente sobre a remoção de DQO é semelhante à obtida por outros pesquisadores que utilizam lixiviados como alvo o tratamento (MORAES e BERTAZZOLI, 2005; FERNANDES et al., 2012).

Na oxidação eletroquímica, os radicais de hidroxila eficientemente gerados no anodo DDB foram capazes de alcançar uma redução na toxicidade da amostra, indicando o potencial de oxidação eletroquímica como uma tecnologia viável para o tratamento de lixiviado (VALLEJO et al., 2013).

Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>, Ti/Pt/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e diamante dopado com boro (BDD) anodos foram utilizados por Fernandes et al. (2014) para estudar a influência do material do anodo em e remoção de nitrogênio e de carga orgânica de um lixiviado biologicamente pré-tratados a partir de um aterro sanitário intermunicipal. Os resultados experimentais mostraram que, para os três materiais de anodo em estudo, as remoções de DQO foram semelhantes, apesar de o anodo BDD promover mais facilmente a combustão completa da matéria orgânica. Para as condições experimentais semelhantes, o maior Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> demonstrated uma remoção (90%), seguido por Ti/Pt/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (64%) e do BDD (56%).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo realizado foi desenvolvido de acordo com as etapas ilustradas na Figura 8: a primeira constituída da preparação laboratorial, definição de metodologias, coleta e caracterização de efluentes, a segunda englobou o tratamento preliminar de *air stripping*, os ensaios eletroquímicos realizados com lixiviado bruto e com lixiviado pré-tratado, e a última composta pelo ensaio de tratabilidade em sistema de lodos ativados operado em bateladas.



**Figura 8** – Fluxograma das atividades realizadas na pesquisa de eletro-oxidação seguida de um sistema de lodos ativados operado em bateladas.

#### 4.1 Coleta do lixiviado de aterro sanitário

Até 1980, a coleta e destinação final dos resíduos sólidos domiciliares do município de São Carlos eram de responsabilidade da Prefeitura Municipal. O local utilizado para disposição final era uma área distante da cidade, no Sítio Santa Madalena, localizado no km 2 da antiga estrada vicinal entre São Carlos e Analândia (área próxima ao Posto Castelo, na Rodovia Washington Luiz, km 221). O local funcionava como um “lixão”, o resíduo era depositado a céu aberto sem qualquer controle e cobertura. Não houve a adoção de critérios ambientais para a escolha da área, por tratar-se de área utilizada há décadas para esta finalidade (LEITE et al., 2012). Os autores em seu trabalho informam ainda que em 1980, a empresa Vega Sopave (atualmente parte do grupo Solvi), por meio de processo licitatório, passou a administrar a coleta e o destino final dos resíduos sólidos domiciliares do município de São Carlos, SP, e o faz até os dias atuais.

A área foi utilizada por 17 anos até outubro de 1996 e a partir daí a responsabilidade voltou a ser da Prefeitura Municipal de São Carlos (PMSC), apenas para sua manutenção e monitoramento e não mais como destinação final dos resíduos sólidos domiciliares.

O aterro sanitário de São Carlos (SP) em questão está localizado na Bacia Tietê-Jacaré (UGRHI-13), na Fazenda Guaporé a aproximadamente 15 km do centro, a noroeste da área urbana. Trata-se de um aterro sanitário de porte médio com área total de 10,63 ha com deposição de cerca de 150 t/dia de resíduos sólidos urbanos (220.000 habitantes atualmente). Leite et al. (2012) afirmam em seu trabalho, que a disposição final dos resíduos sólidos domiciliares coletados pelos serviços de coleta regular do município em um aterro sanitário licenciado teve início em 1994.

O aterro que se tornou objeto de estudo encontra-se fechado, tendo atingido seu tempo de vida útil, o que é confirmado pelas ampliações realizadas, estação de transbordo construída, envio de resíduos a outros aterros e processo de licenciamento de um novo aterro para o município de São Carlos.

Na área do aterro sanitário existiam três lagoas de contenção destinadas a receber o lixiviado produzido pela área de deposição dos resíduos, porém com as ampliações foi construída mais uma lagoa para que o líquido drenado fosse realmente armazenado com segurança. Visando também essa segurança ambiental, a primeira lagoa construída foi “exumada” e biorremediada, já que sua única proteção contra contaminação havia sido a impermeabilização do solo por compactação, sem aplicação de mantas geotêxteis ou

geomembranas. Hoje existem, portanto três lagoas para receber o lixiviado gerado pelo aterro sanitário, sendo duas delas devidamente impermeabilizadas e a terceira em processo de exumação.

A área do aterro pode ser observada na Figura 9, onde os números em cada lagoa representam a sequência de recebimento (encaminhamento) do efluente em questão, sendo a última (lagoa 3) utilizada como sinal da necessidade de se enviar volumes a serem tratados juntamente ao esgoto sanitário na ETE do município, como fator de risco de transbordamento. Em linha tracejada está representada a lagoa que não existe mais, tendo sido remediada e fechada adequadamente de acordo com a direção de meio ambiente do Aterro.



**Figura 9** – Células do aterro sanitário de São Carlos e as lagoas nas quais o lixiviado drenado do maciço de resíduos é encaminhado.

O lixiviado bruto utilizado neste estudo teve sua coleta realizada no aterro sanitário da cidade de São Carlos – SP, junto à segunda lagoa, correspondente ao número 2 na Figura 9, em que o lixiviado drenado das células de deposição de resíduos sólidos é direcionado.

Após coletado, o lixiviado bruto foi transportado ao Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE/UFSCar), local em que estava instalado o reator eletroquímico, e foi mantido sob refrigeração visando que suas condições não fossem alteradas.

## 4.2 Caracterização do lixiviado de aterro sanitário

Devido à grande variabilidade de composição do lixiviado, as amostras selecionadas foram previamente analisadas visando sua caracterização física, química e biológica. As análises foram realizadas em conformidade com as recomendações de APHA (2005), o guia de análises para águas e águas residuárias, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Na Tabela 7, estão dispostas as análises que foram realizadas e o método correspondente para sua execução.

**Tabela 7** – Parâmetros analisados e o respectivo método de análise de acordo com o manual proposto por APHA, 2005.

Parâmetro/Variável	Método
pH	4500-H
Temperatura (°C)	2550-B
Condutividade elétrica ( $\mu\text{S. Cm}^{-1}$ )	2510-B
Absorbância 254 nm (UA)	3111
Cor aparente (mg Pt/L)	2120-C
Alcalinidade (mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ )	2320-B
DQO bruta (mg $\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ )	5220-D
DQO solúvel (mg $\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ )	5220-D
Carbono orgânico total (mg C. $\text{L}^{-1}$ )	5310-C
Nitrogênio amoniacal (mg N- $\text{NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ )	4500- $\text{NH}_3\text{-C}$
Nitrito (mg N- $\text{NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ )	4110-A
Nitrato (mg N- $\text{NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ )	4110-A
Cloretos (mg $\cdot \text{L}^{-1}$ )	4500-Cl D
Sólidos totais (mg $\cdot \text{L}^{-1}$ )	2540-B
Sólidos voláteis (mg $\cdot \text{L}^{-1}$ )	2540-E
Sólidos totais fixos (mg $\cdot \text{L}^{-1}$ )	2540-E
Metais pesados	Espectrofotometria de absorção atômica com chama

A caracterização do lixiviado bruto do aterro sanitário de São Carlos e dos efluentes dos sistemas estudados foi realizada com base em parâmetros de caracterização coletiva específica.

A análise de COT foi realizada para amostras brutas e solúveis, afluentes e efluentes aos ensaios. As amostras de COD (solúveis) diferem das amostras de COT (brutas), pois foram filtradas em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  antes de serem analisadas em um aparelho TOC

5000APC Shimadzu Analyzer. A determinação adotada foi baseada na metodologia descrita por Vogel et al. (2000) e apresentada sucintamente na Tabela 8. Determinou-se o carbono orgânico e inorgânico, através da leitura da amostra bruta ou solúvel. E em uma segunda leitura foi realizado o pré- borbulhamento com gás inerte destas amostras e determinado o carbono inorgânico e orgânico não volátil. Por fim, uma terceira leitura foi realizada com pré- borbulhamento e acidificação destas amostras para determinação do carbono orgânico não volátil. Logo, o COT foi obtido subtraindo-se a 3ª leitura da 2ª, e posteriormente da 1ª leitura (Equação 16):

$$\text{COT (mg L}^{-1}\text{)} = [1^{\text{a}} \text{ leitura} - (2^{\text{a}} \text{ leitura} - 3^{\text{a}} \text{ leitura})] \quad \text{Equação 16}$$

**Tabela 8** – Determinação da análise Carbono adotada

Leitura	Condições da leitura	Carbono determinado
1ª	Sem borbulhamento de gás e sem acidificação	Carbono inorgânico e carbono orgânico
2ª	Com borbulhamento de gás inerte e sem acidificação	Carbono inorgânico e carbono orgânico não volátil
3ª	Com borbulhamento de gás e com acidificação	Carbono orgânico não volátil

Fonte: Monteiro (2012) sintetizado a partir de Vogel et al. (2000).

### 4.3 Estudos de degradação do LAS em reator eletroquímico

No estudo realizado com reator eletroquímico, os experimentos com lixiviado bruto de aterro sanitário e com efluente sintético foram realizados em reator instalado e pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Eletroquímica, no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

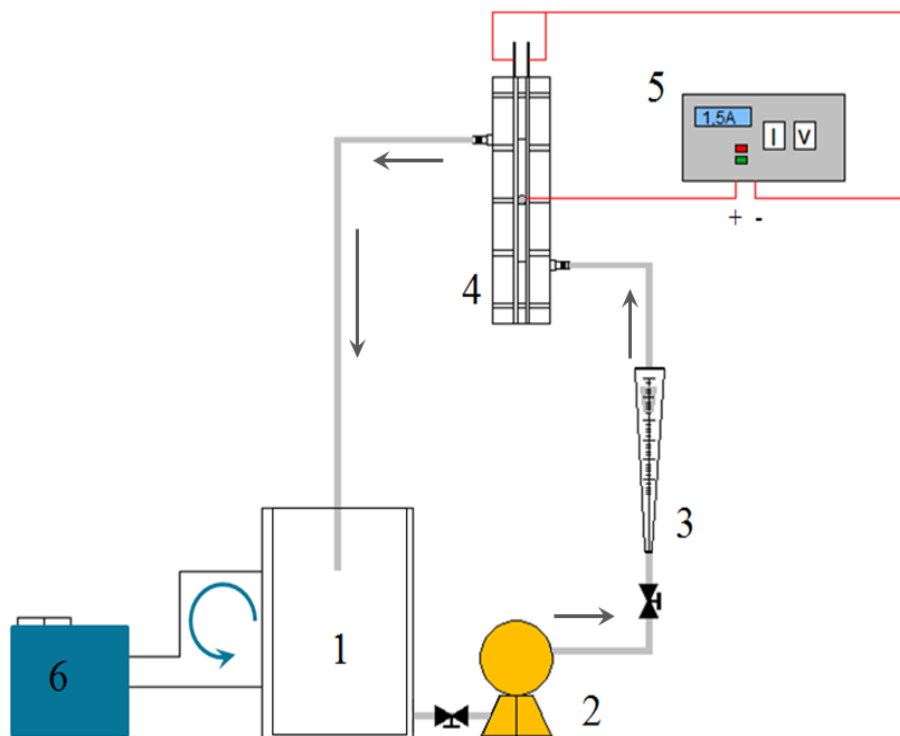
Os ensaios experimentais foram operados em modo de recirculação de efluente, com a vazão ajustada a 7 L min<sup>-1</sup>. Com bombeamento contínuo e a eletrólise, a temperatura tende a subir; então, para se controlar este parâmetro foi acoplado ao reator eletroquímico um sistema de refrigeração. Este sistema consiste em uma serpentina de vidro com recirculação de água a



uma temperatura de 24 °C conectado a um banho-maria, equipado com termostato e sistema de refrigeração, o que garantiu que a temperatura não excedesse 27 °C, mesmo se a temperatura do ar estivesse superior. O anodo de  $\text{RuTiO}_2$  (DSA), com área total exposta de  $11,77 \text{ cm}^2$ , foi fornecida por De Nora do Brasil e o anodo comercial de diamante dopado com boro (DDB), cuja a área total exposta corresponde a  $15,00 \text{ cm}^2$ , foi adquirida de Diachem® Condiás (Alemanha).

A densidade de corrente apresenta forte influência na velocidade do processo, bem como na eficiência e no consumo energético (PEREIRA, 2011); portanto ao menos duas densidades de corrente distintas foram testadas nos ensaios de remoção de poluentes presentes no lixiviado de aterro sanitário. Ademais, a escolha dos eletrodos se deve ao fato de possuírem diferentes poderes de oxidação e boas eficiências relatadas em literatura, como apresentado no item 3 (Revisão de literatura).

O sistema em fluxo utilizado nessa etapa da pesquisa está esquematizado na Figura 10, composto por: (1) reservatório de efluente; (2) bomba centrífuga de rotor magnético que mantém a solução em circulação; (3) rotâmetro para controle da vazão; (4) célula eletroquímica (reator eletroquímico); (5) fonte de alimentação e (6) um banho termostatizado para controle da temperatura.



**Figura 10** – Fluxograma esquemático do sistema de eletro-oxidação. Fonte: Adaptado de Pereira (2011).

### 4.3.1 Estudos de degradação do lixiviado em reator eletroquímico

A segunda parte experimental da pesquisa buscou verificar a alteração da biodegradabilidade do efluente quando aplicado o tratamento eletroquímico em relação ao lixiviado bruto. Os estudos de degradação em reator eletroquímico foram realizados a fim de se verificar possíveis remoções de concentrações de poluentes mais comuns presentes em LAS. Foram realizados ensaios laboratoriais com dois eletrodos distintos (DDB e DSA) para que pudesse haver comparação do comportamento do efluente em diferentes materiais.

As condições em cada ensaio, com lixiviado de aterro sanitário sem tratamento anterior (bruto) e lixiviado alcalinizado e pré- tratado por *air stripping* são apresentadas na Tabela 9.

**Tabela 9** – Condições adotadas nos experimentos com efluente real (LAS)

Ensaio	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mA cm <sup>2</sup> )	Duração do tratamento (horas)	Carga Total (A h L <sup>-1</sup> )	Volume (mL)
L1	Lixiviado Bruto	DDB	50,0	8,0	12,0	500
L2	Lixiviado Bruto	DDB	50,0	32,0	48,0	500
L3	Lixiviado Bruto	DDB	50,0	32,0	48,0	500
L4	Lixiviado Bruto	DDB	100,0	8,0	24,0	500
L5	Lixiviado Bruto	DDB	100,0	16,0	48,0	500
L6	Lixiviado Bruto	DDB	100,0	24,0	48,0	750
L7	Lixiviado Bruto	DDB	100,0	32,0	48,0	1000
L8	Lixiviado <i>Air stripping</i>	DDB	100,0	16,0	48,0	500
L9	Lixiviado <i>Air stripping</i>	DDB	100,0	16,0	48,0	500
L10	Lixiviado Bruto	DSA	50,0	25,8	48,0	500
L11	Lixiviado Bruto	DSA	50,0	25,8	48,0	500
L12	Lixiviado Bruto	DSA	100,0	12,9	48,0	500
L13	Lixiviado Bruto	DSA	100,0	12,9	48,0	500
L14	Lixiviado <i>Air stripping</i>	DSA	100,0	12,9	48,0	500

Experimentos eletrolíticos foram realizados utilizando densidades de corrente constante de 50 e 100 A cm<sup>-2</sup> e não foi necessária a adição de reagentes ou de eletrólito de suporte ao lixiviado antes dos experimentos, pois este apresentava valores consideráveis de condutividade. Foi utilizado o lixiviado bruto e o lixiviado alcalinizado pré-tratado por *air*

*stripping* em um volume superior ao necessário para preencher o reservatório e os compartimentos de tubagem do reator; neste caso o volume mínimo utilizado corresponde a 500 mL.

A princípio foi escolhida uma carga elétrica totalizando  $12 \text{ A h L}^{-1}$  para ser aplicada, porém como possivelmente não seria suficiente para a eficiência de remoção desejada em alguns dos principais parâmetros monitorados, então outras cargas de aplicação foram consideradas em novos ensaios e foi adotado o valor da carga de  $48 \text{ A h L}^{-1}$  para os efluentes reais.

O pH foi medido durante os ensaios com medidor de pH, além de anotações acerca da temperatura e da voltagem foram realizadas para melhor se controlar o processo.

Além disso, durante os experimentos, amostras de lixiviado foram coletadas periodicamente para análise. De tempo em tempo, alíquotas de aproximadamente 5,0 mL eram retiradas para realizar as análises, sem que o volume retirado total excedesse 10% do volume inicial da solução; por esta razão, algumas análises foram realizadas somente antes e após o processo. As determinações de alcalinidade, nitrogênio amoniacal, condutividade, série de sólidos e cloro livre foram utilizadas de forma a complementar o acompanhamento no decorrer dos ensaios.

#### **4.3.2 Estudos de degradação de efluente sintético**

Foram preparados três efluentes sintéticos. A indicação do número no campo “Efluente”, portanto, serve para indicar a concentração de cloretos (a)  $0 \text{ mg L}^{-1}$ , (b)  $1200 \text{ mg L}^{-1}$  e (c)  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  adotada em cada ensaio, uma vez que o valor de concentração de SH referente ao ácido húmico (Humic acid, sodium salt, tech), comercializado pela Aldrich Chemical Company Inc., foi fixado em  $3000 \text{ mg L}^{-1}$ .

Na Tabela 10, estão apresentadas as características dos efluentes sintéticos utilizados nos ensaios de ES1 a ES9 e as condições em que tais ensaios foram realizados.

Nota-se que: a densidade de corrente nos ensaios com efluente sintético foi fixada em  $100 \text{ mA h L}^{-1}$ ; a carga total aplicada foi de  $24 \text{ A h L}^{-1}$  e o volume corresponde a 200 mL.

**Tabela 10** – Condições adotadas nos experimentos de oxidação eletroquímica com efluente sintético.

Ensaio	Efluente	Eletrodo	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	
			Cloretos	SH
ES1	A	DDB	0	3000
ES2	A	DDB	0	3000
ES3	B	DDB	1200	3000
ES4	B	DDB	1200	3000
ES5	C	DDB	3000	3000
ES6	C	DDB	3000	3000
ES7	A	DSA	0	3000
ES8	B	DSA	1200	3000
ES9	C	DSA	3000	3000

Foram analisados apenas os valores relativos às análises de carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO) e cor aparente.

#### 4.4 Estudo de degradação biológica: monitoramento do sistema de lodos ativados operado em batelada

Na última etapa da pesquisa, foram realizados ensaios com diferentes proporções do volume do lixiviado combinado com esgoto sanitário, em reatores de lodos ativados em escala de bancada operados em batelada, para que pudesse ocorrer degradação biológica em proporções citadas em literatura como não prejudiciais ao tratamento isolado de esgoto. As condições estão apresentadas na Tabela 11.

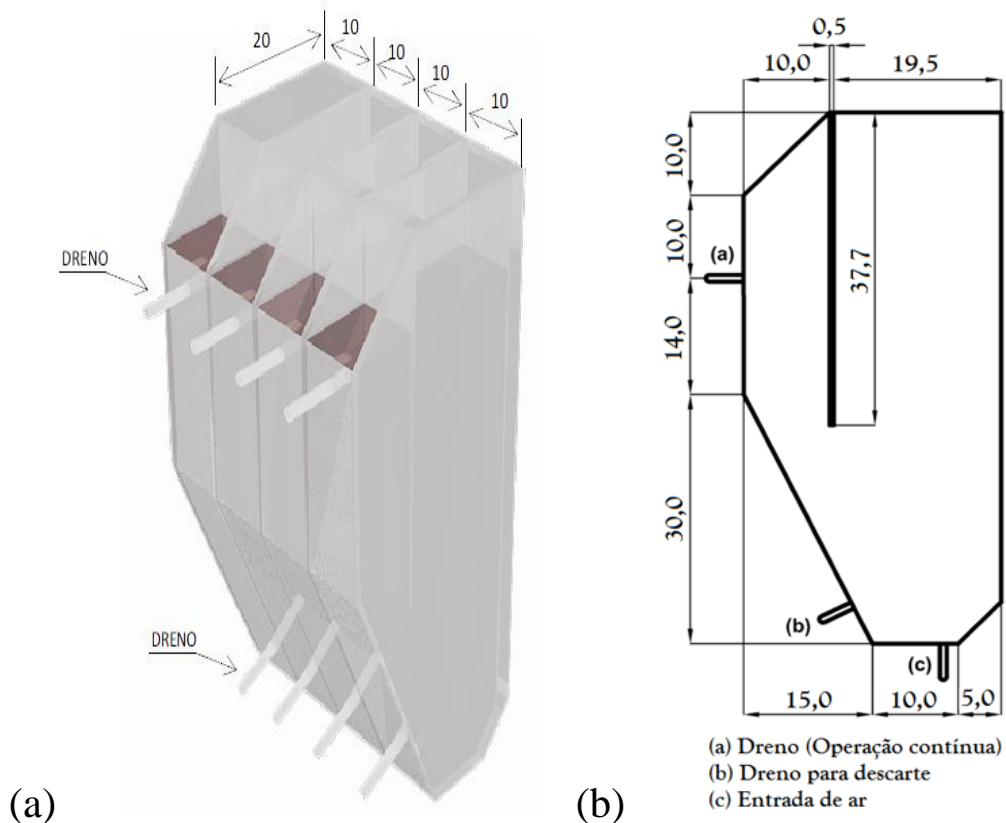
**Tabela 11** – Condições de operação dos reatores em sistema de lodos ativados em batelada

Reator	Composição
R1	100 % - Esgoto sanitário
R2	2,5 % - Lixiviado eletro-oxidado 97,5% - Esgoto sanitário
R3	5,0 % - Lixiviado eletro-oxidado 95 % - Esgoto sanitário
R4	5,0 % - Lixiviado bruto 95 % - Esgoto sanitário

A célula de aeração que reproduz um sistema de lodos ativados operando em batelada foi construída em acrílico transparente e posteriormente encapada com papel alumínio a fim de se proteger o efluente do contato com a luz direta. O sistema é constituído por quatro câmaras de aeração independentes com capacidade volumétrica individual de 10 litros. Essa unidade experimental foi utilizada em diversas pesquisas desenvolvidas no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos.

Cada câmara da célula possui tanque de aeração e decantador no mesmo compartimento, separados por uma cortina fixa com dimensões indicadas na Figura 11. O dreno (a) e a entrada de ar (c) permaneceram vedados durante a realização da pesquisa e o dreno (b) foi utilizado para coleta de amostra no tanque de aeração. Este módulo foi projetado de forma que cada uma das câmaras funcionasse de forma independente.

O ar foi introduzido na célula de aeração por meio de 4 aeradores de aquários com duas saídas e distribuído nas câmaras por meio de pedras porosas. A vazão de ar foi ajustada de maneira que a concentração de oxigênio dissolvido foi mantida superior a  $2 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Figura 11**– Célula compartimentada em quatro reatores operados em sistema de batelada quando utilizado apenas os drenos inferiores ou em fluxo contínuo utilizando também os drenos superiores. Sendo (a) a perspectiva do reator de lodos ativados em escala de bancada (ALBUQUERQUE, 2012) e (b) a vista lateral do reator de lodos ativados com suas respectivas dimensões e detalhes de construção (TURETTA, 2011).

Durante os ensaios a totalidade da câmara funcionou como um tanque de aeração com volume de 9 litros em cada câmara (R1, R2, R3 e R4). Por isso a sedimentação foi realizada em frascos de 5 litros, um para cada câmara, os quais desempenhavam a função de decantadores secundários. Os quatro reatores foram operados com ciclo de 24 horas e após 22 horas de aeração da mistura retirava-se 1 litro do conteúdo de cada câmara, descartando o sobrenadante após 2 horas de sedimentação. O lodo sedimentado era retornado ao reator e completava-se o volume com a mistura lixiviado/esgoto sanitário. A mistura era preparada diariamente para cada reator. A aeração nas câmaras não foi interrompida durante o período de sedimentação em nenhuma etapa do experimento.

Os valores de pH nos ensaios foram ajustados próximos da neutralidade com adição de uma solução de bicarbonato de sódio. O OD e a temperatura foram monitorados diariamente com a utilização do aparelho YSI modelo 5100, equipamento este calibrado utilizando o método de Winkler.

Cada operação do sistema foi monitorada por 21 dias, sendo que as análises foram realizadas conforme apresentado na Tabela 12.

**Tabela 12** – Frequência de análises ao longo dos ensaios de tratamento biológico.

Análises	Monitoramento (dias)							
	0	3	7	10	13	16	19	21
DQO	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
COT	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Alcalinidade	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Cor	✓	X	✓	X	✓	X	X	✓
Cloretos	✓	X	X	✓	X	X	X	✓
Fosfato	✓	X	✓	X	✓	X	X	✓
N-NH <sub>3</sub>	✓	X	✓	X	✓	X	X	✓
NTK	✓	X	✓	X	✓	X	X	✓
Sólidos	✓	X	✓	X	✓	X	X	✓
Nitrito	✓	X	X	✓	X	X	X	✓
Nitrato	✓	X	X	✓	X	X	X	✓
DBO	✓	X	X	X	X	X	X	✓
Metais	✓	X	✓	X	✓	X	X	✓

✓ - Realizada

X- Não realizada

## 5 RESULTADOS

Anteriormente aos ensaios de oxidação eletroquímica, foram realizadas caracterizações gerais com a finalidade de se verificar a homogeneidade dos valores nas concentrações dos principais parâmetros monitorados no efluente ao longo do processo.

Foram calculados os respectivos desvios padrões de cada parâmetro com o intuito de se utilizar a representação gráfica em que o valor variável no tempo é dividido pelo inicial, como os valores obtidos para os desvios não ultrapassaram 2% do valor médio em nenhum dos parâmetros, não há razões para não se considerar um valor homogêneo inicial e então podem ser aceitos a razão  $[ ]_{t \text{ variável}}/[ ]_{t=0}$  e o valor atribuído (1) correspondente às concentrações iniciais nos ensaios em gráficos para comparação de remoção nas diferentes condições.

Possivelmente durante o processo de alcalinização no pré-tratamento por *air stripping*, a adição de cal comercial promoveu a precipitação química no lixiviado bruto, e consequentemente a remoção de compostos, tornando assim um afluente à eletro-oxidação com valores um pouco diferentes em relação ao lixiviado bruto.

A caracterização do lixiviado bruto, coletado no aterro sanitário de São Carlos, mostrou que o material contém valores altos de demanda química de oxigênio (cerca de 4000 mg L<sup>-1</sup>), de cloretos (aproximadamente 3000 mg L<sup>-1</sup>), de condutividade (superiores a 16 mS cm<sup>-1</sup>), de alcalinidade (aproximadamente 5400 mg L<sup>-1</sup>) e de cor aparente (cerca de 9000 mg Pt L<sup>-1</sup>). Além de apresentar valores intermediários de nitrogênio amoniacal (aproximadamente 700 mg L<sup>-1</sup>) e carbono orgânico total (cerca de 1300 mg L<sup>-1</sup>). De forma geral, trata-se de um lixiviado que pode ser caracterizado como sendo antigo.

A alcalinidade total do lixiviado bruto apresentou-se elevada, porém o pré-tratamento por *air stripping* diminuiu de maneira expressiva os valores de alcalinidade do lixiviado bruto, provavelmente pela adição de alcalinizante no processo de arraste de amônia.

Os dados referentes à caracterização inicial do lixiviado bruto estão representados na Tabela 13 e os dados quanto à caracterização do lixiviado após o tratamento de arraste de amônia (*air stripping*) na Tabela 14.

**Tabela 13** – Caracterização do lixiviado bruto que foi utilizado nos ensaios eletroquímicos.

Ensaio	Cloretos (mg L <sup>-1</sup> )	COT (mg L <sup>-1</sup> )	DQO Bruta (mg L <sup>-1</sup> )	DQO solúvel (mg L <sup>-1</sup> )	N-NH <sub>3</sub> (mg N-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Cor aparente (mg Pt L <sup>-1</sup> )	Cor verdadeira (mg Pt L <sup>-1</sup> )	Condutividade elétrica (mS cm <sup>-1</sup> )
L1	3200	1360	3985	3070	630	5400	9400	4230	16,79
L2	3235	1305	3940	3060	635	5416	9450	3250	16,84
L3	3225	1340	3895	3075	630	5412	9400	3195	16,77
L4	3200	1345	3900	3075	625	5424	9480	4225	16,81
L5	3150	1335	3965	3070	630	5415	9470	4105	16,78
L6	3250	1330	4010	3075	625	5402	9400	4230	16,80
L7	3200	1340	3950	3085	625	5412	9350	4215	16,81
L10	3200	1335	3860	3100	630	5400	9400	4230	16,76
L11	3185	1345	3890	3080	630	5470	9515	4400	16,85
L12	3225	1315	3950	3070	630	5424	9400	4300	16,78
L13	3220	1320	3980	3075	630	5410	9425	4325	16,85
Média concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )	3209	1334	3939	3076	629	5417	9426	4064	16,80
Desvio padrão da média	27	16	47	10	3	20	47	423	0,03



**Tabela 14** – Resultados referentes à caracterização do lixiviado alcalinizado e pré-tratado por *air stripping*, que foi utilizado nos ensaios eletroquímicos.

Ensaio	Cloretos (mg L <sup>-1</sup> )	COT (mg L <sup>-1</sup> )	DQO Bruta (mg L <sup>-1</sup> )	DQO solúvel (mg L <sup>-1</sup> )	N-NH <sub>3</sub> (mg N-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Cor aparente (mg Pt L <sup>-1</sup> )	Cor verdadeira (mg Pt L <sup>-1</sup> )	Condutividade elétrica (mS cm <sup>-1</sup> )
L8	2800	820	2850	2845	265	3480	6900	3105	12,49
L9	2780	810	2800	2840	270	3400	7015	3215	12,31
L14	2820	815	2850	2835	260	3504	7100	3415	12,52
Média concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )	2369	864	2711	2315	369	3566	6532	3037	12,44
Desvio padrão da média	20	6	29	6	4	54	100	157	0,114

## 5.1 Ensaios Eletroquímicos

### 5.1.1 Ensaios de eletro-oxidação: efluente sintético

Na Tabela 15 torna-se possível verificar os valores de DQO nos ensaios com efluente sintético, tendo sido alcançada eficiência máxima de cerca de 70% no efluente 3 (ensaios ES5 e ES6), em que a concentração de cloretos era maior adotada e como essa concentração de cloretos é um valor próximo ao encontrado no efluente real coleta no aterro de São Carlos, pode-se perceber que há influência direta nesse parâmetro (cloretos) na remoção de matéria orgânica quando considerada a aplicação da mesma carga elétrica de 24 A h L<sup>-1</sup>.

**Tabela 15** – Valores de DQO nas diferentes condições e com aplicação em três diferentes efluentes sintéticos em que a concentração de cloretos varia e pode contribuir para aumento da remoção de matéria orgânica presente.

Ensaio	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Carga Total (A h L <sup>-1</sup> )	Carga parcial aplicada (A h L <sup>-1</sup> )				Remoção (%)
					0,0	6,0	12,0	24,0	
					DQO (mg L <sup>-1</sup> )				
ES1	A	DDB	100	24	3200	2990	2780	2690	16
ES2	A	DDB	100	24	3200	2990	2790	2690	16
ES3	B	DDB	100	24	3210	2740	2310	1540	52
ES4	B	DDB	100	24	3200	2760	2310	1550	51
ES5	C	DDB	100	24	3210	2690	1870	940	71
ES6	C	DDB	100	24	3200	2680	1880	950	70
ES7	A	DSA	100	24	3210	3060	2790	2700	16
ES8	B	DSA	100	24	3210	2780	2620	2250	30
ES9	C	DSA	100	24	3210	2710	2010	1810	44

O estudo da degradação eletroquímica foi realizado a partir de ensaios em reatores eletroquímicos de bancada utilizando eletrodos DDB ou DSA em determinada concentração de ácidos húmicos (ou substâncias húmicas, SH) e diferentes concentrações de cloretos. Como apresentado na Tabela 10 na subseção 4.3.2, a concentração de cloretos (a) 0 mg L<sup>-1</sup>, (b) 1200 mg L<sup>-1</sup> e (c) 3000 mg L<sup>-1</sup> adotada em cada ensaio, e a concentração referente ao ácido húmico (SH) não variável e igual a 3000 mg L<sup>-1</sup>.

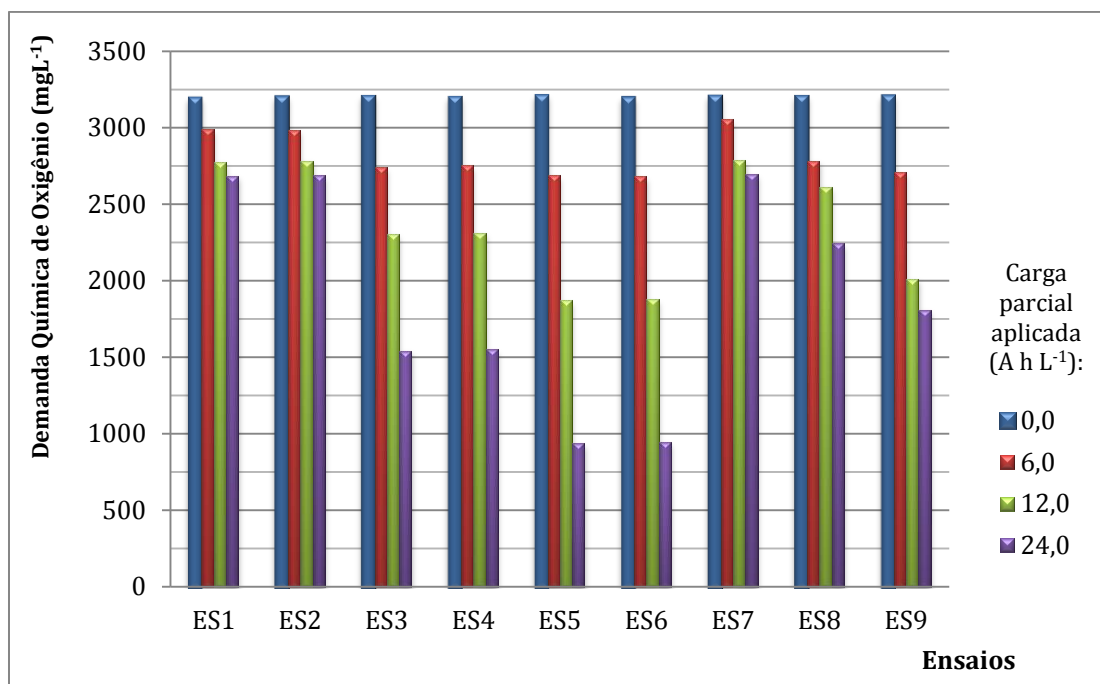
Na Tabela 16, é possível verificar os valores de COT nos ensaios com efluente sintético, tendo alcançado eficiência máxima de cerca de 80% no efluente “c” quando utilizado o eletrodo DDB, que constituiu o melhor cenário obtido.

**Tabela 16** – Valores de COT nas diferentes condições e com aplicação em três diferentes efluentes sintéticos, em que a concentração de cloretos variada.

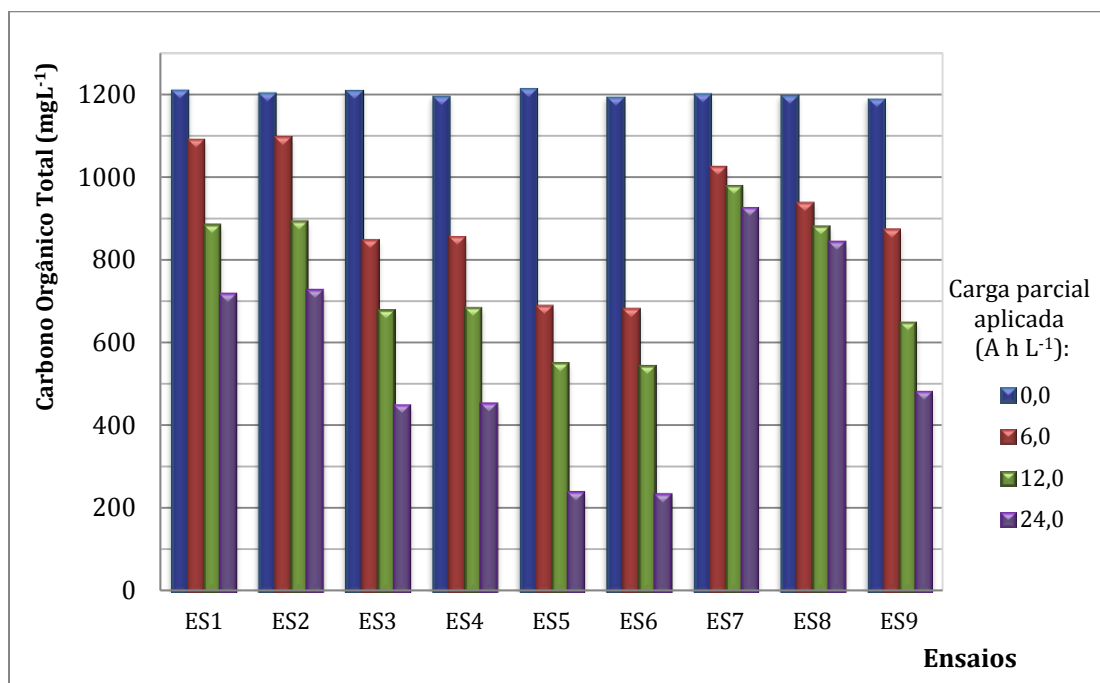
Ensaio	Efluente	Eletrodo	Carga parcial aplicada (A h L <sup>-1</sup> )				Remoção (%)
			0,0	6,0	12,0	24,0	
			COT (mg L <sup>-1</sup> )				
ES1	a	DDB	1210	1091	884	717	41
ES2	a	DDB	1203	1097	893	726	40
ES3	b	DDB	1209	848	678	449	63
ES4	b	DDB	1195	856	684	453	62
ES5	c	DDB	1214	689	551	239	80
ES6	c	DDB	1193	682	544	234	80
ES7	a	DSA	1201	1025	978	924	23
ES8	b	DSA	1197	938	881	842	30
ES9	c	DSA	1189	874	649	481	60

Como era esperado, houve incremento na remoção de matéria orgânica com aumento da carga aplicada e também da concentração de cloretos, o que indica que a oxidação indireta pelos íons de cloro pode estar contribuindo para maior eficiência de processo. Cabe ressaltar que, apesar do efeito sinérgico da presença de cloretos na solução, a remoção de COT em efluente contendo apenas solução de ácidos húmicos comercial foi relativamente significativa (cerca de 40%), o que poderia indicar que a eletro-oxidação direta é importante no processo e que esteja havendo formação de radicais hidroxilas, por exemplo, na superfície do eletrodo de DDB ou ainda que a partir do sulfato de sódio adicionado possa ter sido gerado persulfato, que apesar de ser um oxidante mais fraco, também pode ter contribuído sinergicamente no processo em questão.

Nos gráficos na Figura 12 e na Figura 13 é possível perceber o decaimento de DQO e COT com o aumento de cloretos no meio a ser eletro-oxidado. Como foi ilustrado nos gráficos apresentados, as remoções de COT e DQO são maiores quando se utiliza o eletrodo de DDB em relação ao eletrodo DSA e também com maior concentração de cloretos.



**Figura 12** – Decaimento do DQO nos ensaios com efluentes sintéticos ao longo da eletro-oxidação utilizando eletrodo DDB (ensaios ES1 a ES6) e eletrodo DSA (ensaios ES7 a ES9) com a aplicação de 24 A h L<sup>-1</sup> em três tipos de efluentes, todos com 3000 mg L<sup>-1</sup> de substâncias húmicas (SH) e NaCl nas concentrações, respectivas: (a) 0 mg L<sup>-1</sup> nos ensaios ES1, ES2 e ES7; (b) 1200 mg L<sup>-1</sup> nos ensaios ES3, ES4 e ES8; e 3000 mg L<sup>-1</sup> nos ensaios ES5, ES6 e ES9.



**Figura 13** – Decaimento do COT nos efluentes sintéticos ao longo dos ensaios de eletro-oxidação utilizando eletrodo DDB (ensaios ES1 a ES6) e eletrodo DSA (ensaios ES7 a ES9) com a aplicação de 24 A h L<sup>-1</sup> em três tipos de efluentes, todos com 3000 mg L<sup>-1</sup> de substâncias húmicas (SH) e NaCl nas concentrações, respectivas: (a) 0 mg L<sup>-1</sup> nos ensaios ES1, ES2 e ES7; (b) 1200 mg L<sup>-1</sup> nos ensaios ES3, ES4 e ES8; e 3000 mg L<sup>-1</sup> nos ensaios ES5, ES6 e ES9.

Quanto à remoção de cor, o processo não pode ser considerado eficiente com a carga total aplicada ( $24 \text{ A h L}^{-1}$ ), como pode ser observado na Tabela 17 e na Figura 15. Os valores máximos atingidos na descoloração foram de 44% com a utilização de eletrodo de DDB e 41% com a utilização de eletrodo DSA. Os valores são próximos e precisaria de mais repetições para que outras conclusões pudessem ser evidenciadas. A princípio, o aumento da remoção da cor aparente poderia ser atingido com o aumento da carga aplicada no ensaio eletrolítico ou ainda diminuindo a densidade de corrente, uma vez que pode haver variação na eficiência de corrente.

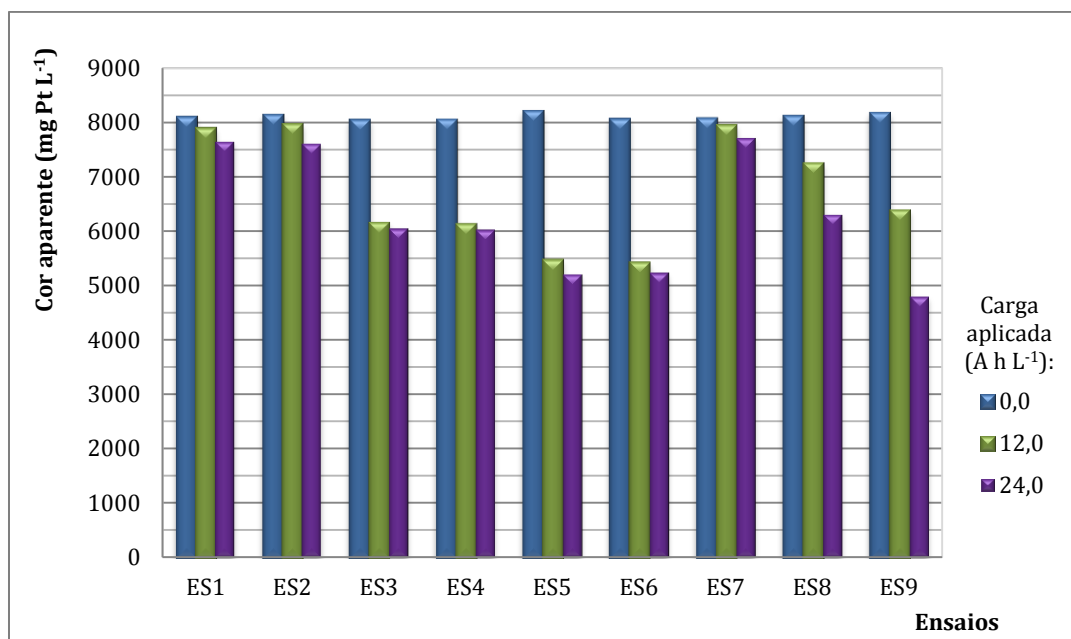
**Tabela 17** – Valores de cor aparente nas diferentes condições, com aplicação dos três diferentes efluentes sintéticos, em que foi promovida variação apenas da concentração de cloretos.

Ensaio	Eletrodo	Carga parcial aplicada ( $\text{A h L}^{-1}$ )			Remoção (%)
		0,0	12,0	24,0	
Cor aparente ( $\text{mg Pt L}^{-1}$ )					
ES1	DDB	8100	7890	7650	6
ES2	DDB	8140	7970	7615	6
ES3	DDB	8045	6155	6055	25
ES4	DDB	8055	6130	6030	25
ES5	DDB	8210	5470	4570	44
ES6	DDB	8060	5425	4685	42
ES7	DSA	8075	7950	7720	4
ES8	DSA	8120	7250	6310	22
ES9	DSA	8180	6385	4805	41

Na Figura 14, pode-se perceber uma alteração entre o afluente e o efluente nas condições utilizando os efluentes sintéticos 2 e 3, apesar de não haver boa distinção visuais entre os dois processos (b) e (c).



**Figura 14** – Afluentes e efluentes ao processo eletroquímico, sendo que a imagem (a) se refere ao efluente sintético 1 com  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  de ácidos húmicos e  $0 \text{ mg L}^{-1}$  de NaCl, a imagem (b) se refere ao efluente sintético 2 com  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  de ácidos húmicos e  $1200 \text{ mg L}^{-1}$  de NaCl e a imagem (c) se refere ao efluente sintético 3 com  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  de ácidos húmicos e  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  de NaCl.



**Figura 15** – Valores de cor aparente representando visualmente uma remoção pouca significativa nos ensaios com efluente sintético com diferentes concentrações de cloretos e concentração fixa de SH.

Os ensaios com efluente sintético são de grande validade para o entendimento de cada etapa do processo eletroquímico. Os resultados obtidos nessa etapa dos ensaios de degradação eletroquímica correspondem a um estudo preliminar e complementar ao estudo de eletro-oxidação química de lixiviado de aterros sanitários.

A principal motivação e justificativa para esse tipo de ensaio é a associação que muitos autores fazem entre a recalcitrância do LAS e a presença de compostos de elevada massa molecular e estruturas complexas, caso das substâncias húmicas. Além da busca pela redução da concentração desses compostos, ainda se pode estudar o processo de eletrólise, uma vez que a presença de cloretos parece ser relevante a um tratamento mais adequado do LAS.

Como resumo dos principais resultados encontrados nesta etapa da pesquisa pode-se citar a remoção significativa de matéria orgânica, confirmada pelas remoções de DQO e COT em 70 e 80%, respectivamente, quando utilizado o efluente sintético que apresenta a concentração de cloretos próxima ao valor encontrado em LAS.

### 5.1.2 Ensaios de eletro-oxidação: lixiviado de aterro sanitário

Os ensaios de eletro-oxidação foram realizados para se avaliar possíveis remoções de concentrações de compostos presentes no LAS, bruto ou alcalinizado e pré-tratado por *air stripping*, como forma de se atingir um aumento da biodegradabilidade do efluente em relação ao afluente do processo.

Os termos “lixiviado bruto” e “LAS bruto” referem-se ao lixiviado afluente aos tratamentos nos ensaios eletroquímicos sem tratamento prévio (bruto), enquanto os termos “lixiviado *air stripping*” e “L. *air stripping*” referem-se ao lixiviado alcalinizado e pré-tratado pelo processo físico-químico que foi utilizado como afluente aos tratamentos eletroquímicos.

Os ensaios com lixiviado foram separados em seis diferentes condições como dispostas na Tabela 18.

**Tabela 18** – Condições de ensaios utilizadas nos ensaios de eletro-oxidação de efluente real.

Condição	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Ensaios
A	Lixiviado Bruto	DDB	50	L1, L2 e L3
B	Lixiviado Bruto	DDB	100	L4, L5, L6 e L7
C	Lixiviado <i>Air stripping</i>	DDB	100	L8 e L9
D	Lixiviado Bruto	DSA	50	L10 e L11
E	Lixiviado Bruto	DSA	100	L12 e L13
F	Lixiviado <i>Air stripping</i>	DSA	100	L14

Não foi necessária a adição de compostos ao lixiviado, bruto ou tratado, para servir como eletrólito suporte no sistema; dessa forma, o processo pode ser considerado mais “limpo” que outros e ainda apresenta a vantagem de não haver os custos com insumos.

No processo eletroquímico não houve geração de lodo, porém ao longo dos ensaios foi possível observar a formação de espuma em alguns momentos, em especial naqueles em que as medições indicaram aumento de temperatura, e foi ainda percebido que houve perda volumétrica nos ensaios.

Quanto à perda dos volumes, foram medidos volumes iniciais e finais em alguns dos ensaios e a perda chegou a 15% (em destaque na Tabela 19), podendo se tratar da perda de volume que fica no sistema de tubagem do reator ou ainda relacionado ao gás cloro gerado ou

também devido ao gás carbônico liberado nas reações de equilíbrio de carbonatos, uma vez que há remoção de alcalinidade do sistema.

**Tabela 19** – Perda volumétrica nos ensaios de eletro-oxidação

Ensaio	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mAcm <sup>-2</sup> )	Volume inicial (mL)	Volume final (mL)	Perda	
						Volume (mL)	Percentual (%)
L1	LAS Bruto	DDB	50	500	*	*	*
L2	LAS Bruto	DDB	50	500	425	75	15
L3	LAS Bruto	DDB	50	500	445	55	11
L4	LAS Bruto	DDB	100	500	*	*	*
L5	LAS Bruto	DDB	100	500	455	45	9
L6	LAS Bruto	DDB	100	750	660	90	12
L7	LAS Bruto	DDB	100	1000	890	110	11
L8	L. <i>Air stripping</i>	DDB	100	500	*	*	*
L9	L. <i>Air stripping</i>	DDB	100	500	440	60	12
L10	LAS Bruto	DSA	50	500	460	40	8
L11	LAS Bruto	DSA	50	500	*	*	*
L12	LAS Bruto	DSA	100	500	465	35	7
L13	LAS Bruto	DSA	100	500	435	65	13
L14	L. <i>Air stripping</i>	DSA	100	500	450	50	10

\* Não Medido

Volume final (mL) = Volume no reator (mL) + alíquotas (mL)

Nas subseções a seguir estão apresentados valores de carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD), demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio amoniacal total (NAT), cloretos, alcalinidade, condutividade, nitrogênio e cor obtidos ao longo dos ensaios, ou prévia e posteriormente.

### 5.1.2.1 Remoção de matéria orgânica

As alíquotas retiradas ao longo dos ensaios foram diluídas e todas as análises de DQO foram feitas em triplicata. As amostras brutas após aplicação do processo apresentaram valores de remoção de DQO superiores às remoções alcançadas para COT, tanto quando se utilizou o lixiviado bruto quanto para o lixiviado alcalinizado e pré-tratado por *air stripping*.

Durante o processo de alcalinização no pré-tratamento por “*air-stripping*”, a adição de cal comercial promove a precipitação química do lixiviado bruto, e consequentemente colabora para a remoção de alguns compostos presentes na solução.



Complementarmente, foram realizadas análises de absorvância em 254 nm, comprimento de onda que fornece a absorvância da matéria orgânica. Para tanto, foram realizadas diluição 1:25 em todas as amostras dos tratamentos utilizados para que uma posterior comparação entre os mesmos fosse possível, visto que esta análise não permite a multiplicação pelo fator de diluição. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20** – Valores de absorvância em 254nm para amostras efluentes e afluentes em cada condição de operação do reator eletroquímico.

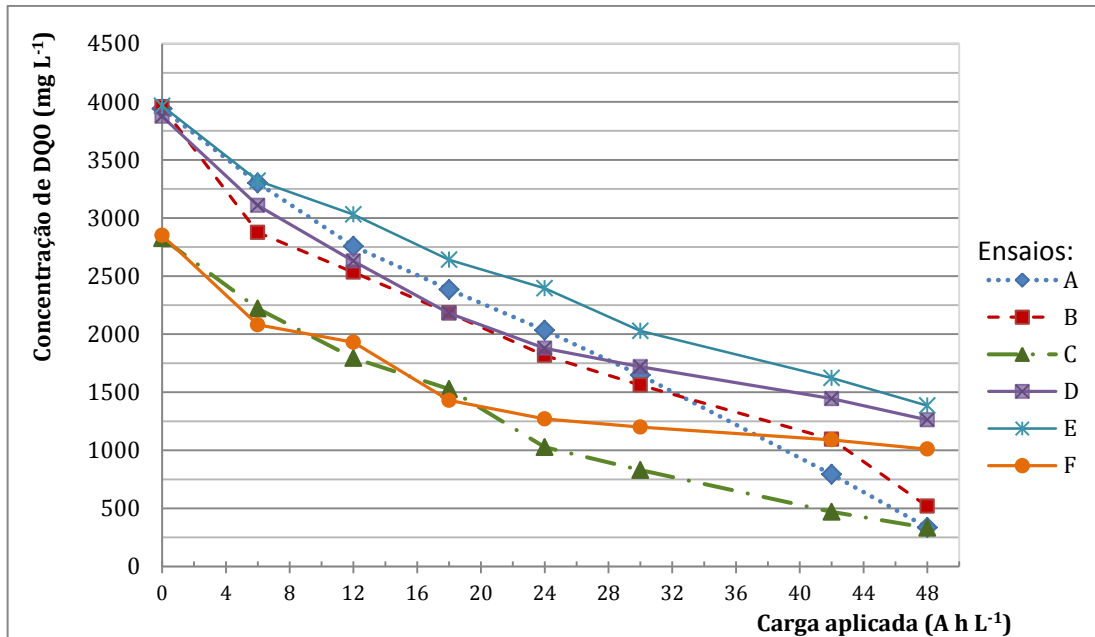
Condição	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mAcm <sup>-2</sup> )	Carga Total (A h L <sup>-1</sup> )	Abs (254nm)	
					Afluente	Efluente
A	Lixiviado Bruto	DDB	50	48	0,972	0,314
B	Lixiviado Bruto	DDB	100	48	0,896	0,355
C	L. <i>Air stripping</i>	DDB	100	48	0,584	0,109
D	Lixiviado Bruto	DSA	50	48	0,973	0,347
E	Lixiviado Bruto	DSA	100	48	0,942	0,410
F	L. <i>Air stripping</i>	DSA	100	48	0,498	0,124

Os valores de DQO bruta estão apresentados na Tabela 21. A partir da observação de que a curva de decaimento nos ensaios realizados com utilização de anodo DSA, a condição E se difere das curvas das condições D e F, possivelmente há influência da densidade da corrente no comportamento e na velocidade de remoção de DQO como pode ser percebido mais facilmente na Figura 16. De forma geral, os valores de remoção de DQO foram mais expressivos quando utilizado o eletrodo de DDB em comparação ao eletrodo DSA.

De acordo com Aquino, Silva e Chernicharo (2006), os íons amônia podem causar significativa DQO quando em presença de elevada concentração de cloretos (~1000 mg L<sup>-1</sup>), e uma hipótese levantada pelos autores para explicar tal fato se baseia na formação de cloraminas durante o teste. De tal forma, após a apresentação dos valores de DQO, os valores de COT são dispostos. Em sequência, estão expostos o conceito e cálculos relativos ao n como forma de validar as análises realizadas para mensurar matéria orgânica presente em solução, afluente e efluente aos ensaios de eletroquímica.

**Tabela 21** – Valores de DQO bruta medidas no decorrer dos ensaios eletroquímicos.

Ensaio	Condição	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Carga Total (A h L <sup>-1</sup> )	Carga parcial aplicada (A h L <sup>-1</sup> )									Remoção (%)
						0,0	6,0	12,0	18,0	24,0	30,0	36,0	42,0	48,0	
						Demanda Química de Oxigênio Bruta (mg L <sup>-1</sup> )									
L1	A	LAS Bruto	DDB	50	12	3985	3150	2460	-	-	-	-	-	-	38
L2	A	LAS Bruto	DDB	50	48	3941	3350	2860	2400	2035	1645	1275	795	345	91
L3	A	LAS Bruto	DDB	50	48	3895	3400	2950	2370	2030	1650	1290	790	325	92
L4	B	LAS Bruto	DDB	100	24	3900	2500	2240	1980	1670	-	-	-	-	57
L5	B	LAS Bruto	DDB	100	48	3965	2850	2485	2180	1870	1535	1240	1085	525	87
L6	B	LAS Bruto	DDB	100	48	4010	3400	3070	2520	1835	1550	1210	1050	520	87
L7	B	LAS Bruto	DDB	100	48	3950	2750	2335	2050	1890	1600	1300	1150	510	87
L8	C	<i>L. Air stripping</i>	DDB	100	48	2850	2190	1790	1525	1005	850	580	475	335	88
L9	C	<i>L. Air stripping</i>	DDB	100	48	2800	2250	1800	1530	1050	810	585	465	330	88
L10	D	LAS Bruto	DSA	50	48	3860	3115	2635	2200	1900	1740	1610	1450	1255	67
L11	D	LAS Bruto	DSA	50	48	3890	3100	2624	2160	1856	1700	1592	1440	1270	67
L12	E	LAS Bruto	DSA	100	48	3950	3290	3010	2580	2410	2005	1845	1595	1370	65
L13	E	LAS Bruto	DSA	100	48	3980	3350	3050	2700	2380	2050	1900	1650	1400	65
L14	F	<i>L. Air stripping</i>	DSA	100	48	2850	2080	1930	1430	1270	1200	1150	1090	1010	64

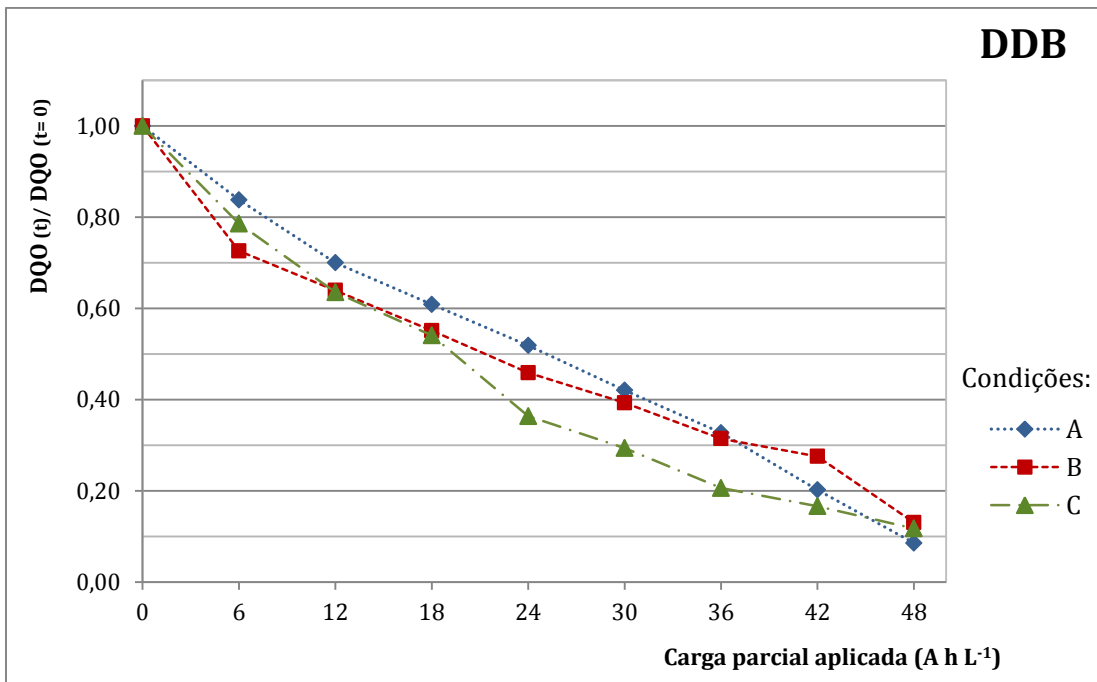


**Figura 16** – Representação gráfica do decaimento da DQO bruta em ensaios eletroquímicos nas seis diferentes condições testadas.

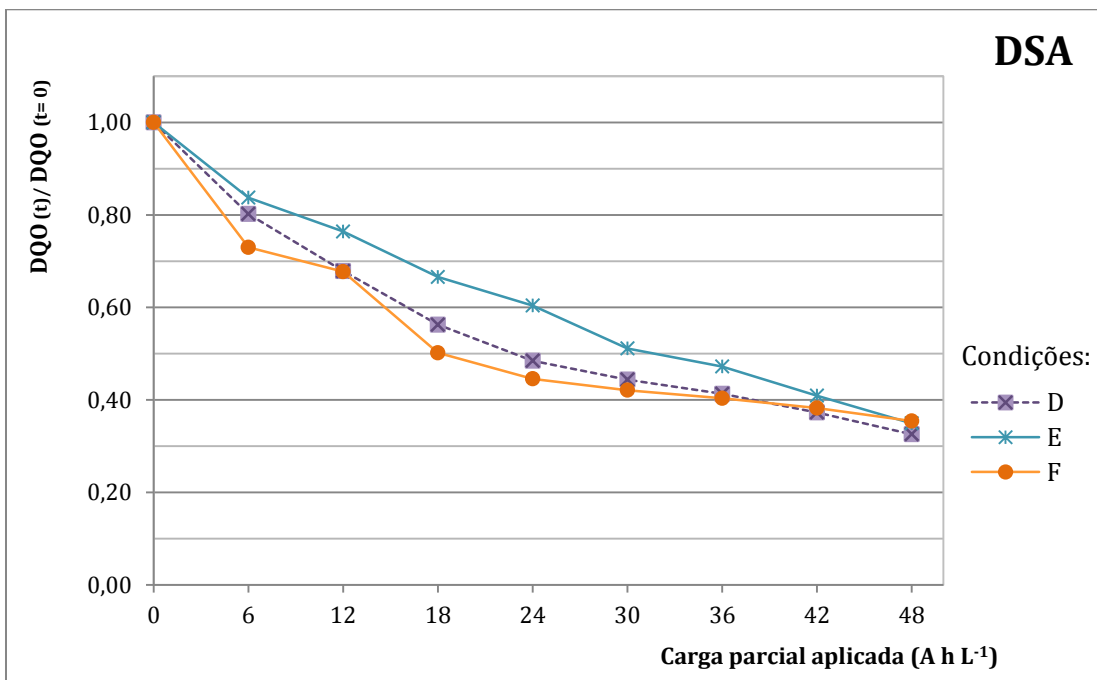
Na Figura 17, pode-se observar o comportamento nos ensaios com eletrodo DDB. Para uma remoção de 60% de DQO bruta, seria demandada uma aplicação de carga de aproximadamente  $36 \text{ A h L}^{-1}$  nas condições A e B, mas apenas  $30 \text{ A h L}^{-1}$  na condição C. Apesar desta diferença, no valor percentual de consumo total de DQO, percebe-se que os valores são similares e as três condições apresentaram comportamentos de decaimento próximo ao linear. Pode-se concluir ainda, que o decaimento da DQO bruta mensurada em ensaio eletroquímico utilizando eletrodo DDB apresenta curvas de comportamento de remoção similar entre si, mesmo quando utilizado lixiviado alcalinizado e submetido ao processo de *air stripping* (Condição C).

Analogamente, na Figura 18, quando se analisa a quantidade de carga demandada para remoção também de 60% de DQO bruta, percebe-se que nas condições D e F seria necessária uma carga aplicada aproximada de  $36 \text{ A h L}^{-1}$ , enquanto a condição E exigiria aproximadamente  $42 \text{ A h L}^{-1}$  para atingir a mesma remoção. A condição E apresenta um comportamento linearizado, por outro lado as condições D e F apresentam comportamentos exponenciais. De forma complementar, as três condições estudadas apresentaram valores similares de alta remoção de DQO, comprovando um eficiente decaimento neste parâmetro ao longo dos ensaios eletroquímicos.

De maneira geral, sobre o decaimento de DQO bruta em ensaio eletroquímico, podem ser visualizadas curvas de comportamento de remoção similar entre as condições aplicadas em um mesmo tipo de eletrodo utilizado.



**Figura 17**– Decaimento relativo de DQO bruta em ensaio eletroquímico utilizando eletrodo DDB: condição A utilizando lixiviado bruto e densidade de corrente de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ; condição B utilizando lixiviado bruto e densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ; e condição C com lixiviado alcalinizado e pré-tratado por *air stripping* e densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ .



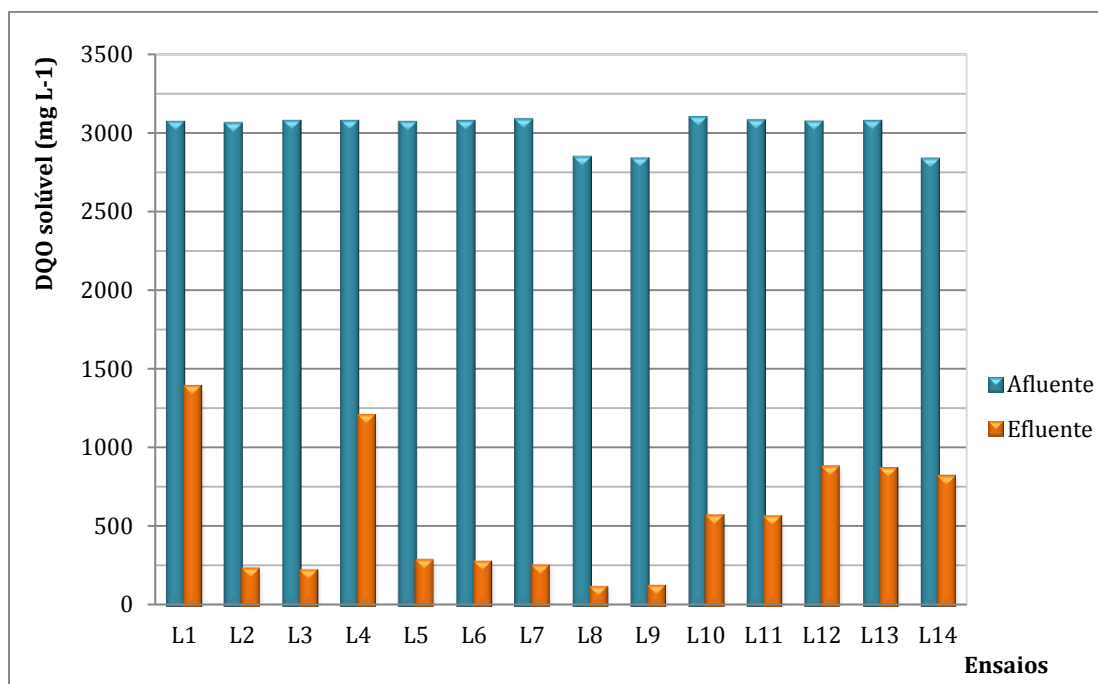
**Figura 18** – Decaimento relativo de DQO bruta em ensaio eletroquímico utilizando eletrodo DDB: condição D utilizando lixiviado bruto e densidade de corrente de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ; condição E utilizando lixiviado bruto e densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ; e condição F com lixiviado alcalinizado e pré-tratado por *air stripping* e densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Na Tabela 22 estão apresentados os valores de DQO solúvel e na Figura 19, o seu comportamento de decaimento nas diferentes condições estudadas. Para realização de tal análise, foi preciso filtrar em membrana de 0,45 µm após o preparo das diluições, uma vez que os volumes reduzidos não permitiriam a filtração individual pra posterior preparo das diluições necessárias à análise.

Os valores de DQO solúvel foram analisados antes e após os ensaios e apresentam similaridade entre as repetições de condição quando houve aplicação de mesmas cargas

**Tabela 22** – Apresentação dos valores de DQO solúvel e sua respectiva remoção, afluentes e efluentes ao processo de eletrólise.

Ensaio	Condição	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Carga Total (A h L <sup>-1</sup> )	Amostra		Remoção (%)
						Afluente	Efluente	
						DQO Solúvel (mg L <sup>-1</sup> )		
L1	A	LAS Bruto	DDB	50	12	3070	1388	55
L2	A	LAS Bruto	DDB	50	48	3060	235	92
L3	A	LAS Bruto	DDB	50	48	3077	224	93
L4	B	LAS Bruto	DDB	100	24	3075	1205	61
L5	B	LAS Bruto	DDB	100	48	3069	288	91
L6	B	LAS Bruto	DDB	100	48	3074	278	91
L7	B	LAS Bruto	DDB	100	48	3085	254	92
L8	C	L. Air stripping	DDB	100	48	2846	118	96
L9	C	L. Air stripping	DDB	100	48	2838	125	96
L10	D	LAS Bruto	DSA	50	48	3100	570	82
L11	D	LAS Bruto	DSA	50	48	3080	565	82
L12	E	LAS Bruto	DSA	100	48	3071	878	71
L13	E	LAS Bruto	DSA	100	48	3075	869	72
L14	F	L. Air stripping	DSA	100	48	2835	818	71



**Figura 19** – Os valores de DQO solúvel foram analisados antes e após cada ensaio.

A análise de COT foi realizada para amostras brutas ao longo do experimento e para as amostras solúveis, de forma a se analisar os afluentes e efluentes à eletro-oxidação. As amostras de COD (solúveis) diferem das amostras de COT (brutas), pois foram filtradas em membrana de 0,45 µm antes de serem analisadas.

A determinação do carbono orgânico adotada foi baseada na metodologia descrita por Vogel et al. (2000), como citada anteriormente.

Na Tabela 23, podem ser observados os dados relativos ao carbono orgânico dissolvido que estão apresentados graficamente na Figura 20. A análise de COD foi realizada para amostras solúveis afluentes e efluentes aos ensaios apenas devido à limitação volumétrica de retirada de amostra e a dificuldade em se realizar a leitura quando há diluição exagerada das amostras.

Os valores obtidos nas análises de COT (amostras brutas) estão dispostos na Tabela 24 e na Figura 21. Por meio de comparação entre as amostras brutas, verificou-se um comportamento de redução do carbono orgânico total de no máximo 53% quando utilizado o lixiviado bruto com eletrodo DSA (condição D) e 73% quando utilizado o lixiviado bruto com eletrodo DDB (condição B). Da mesma forma, o carbono orgânico dissolvido apresentou valores proporcionalmente próximos aos totais em termos de remoção, obviamente com valores brutos menores.

**Tabela 23** - Valores brutos de COD antes e após eletrólise: melhor remoção com o eletrodo DDB.

Ensaio	Condição	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Carga Total (A h L <sup>-1</sup> )	Carga aplicada (A h L <sup>-1</sup> )		Remoção (%)
						0,0	48,0	
						COD (mg L <sup>-1</sup> )		
L1	A	LAS Bruto	DDB	50	12	815	578	29
L2	A	LAS Bruto	DDB	50	48	807	194	76
L3	A	LAS Bruto	DDB	50	48	816	216	74
L4	B	LAS Bruto	DDB	100	24	805	340	58
L5	B	LAS Bruto	DDB	100	48	804	325	60
L6	B	LAS Bruto	DDB	100	48	805	345	57
L7	B	LAS Bruto	DDB	100	48	801	217	73
L8	C	L. Air stripping	DDB	100	48	490	158	68
L9	C	L. Air stripping	DDB	100	48	505	211	58
L10	D	LAS Bruto	DSA	50	48	811	269	67
L11	D	LAS Bruto	DSA	50	48	803	267	67
L12	E	LAS Bruto	DSA	100	48	792	373	53
L13	E	LAS Bruto	DSA	100	48	797	375	53
L14	F	L. Air stripping	DSA	100	48	488	260	47

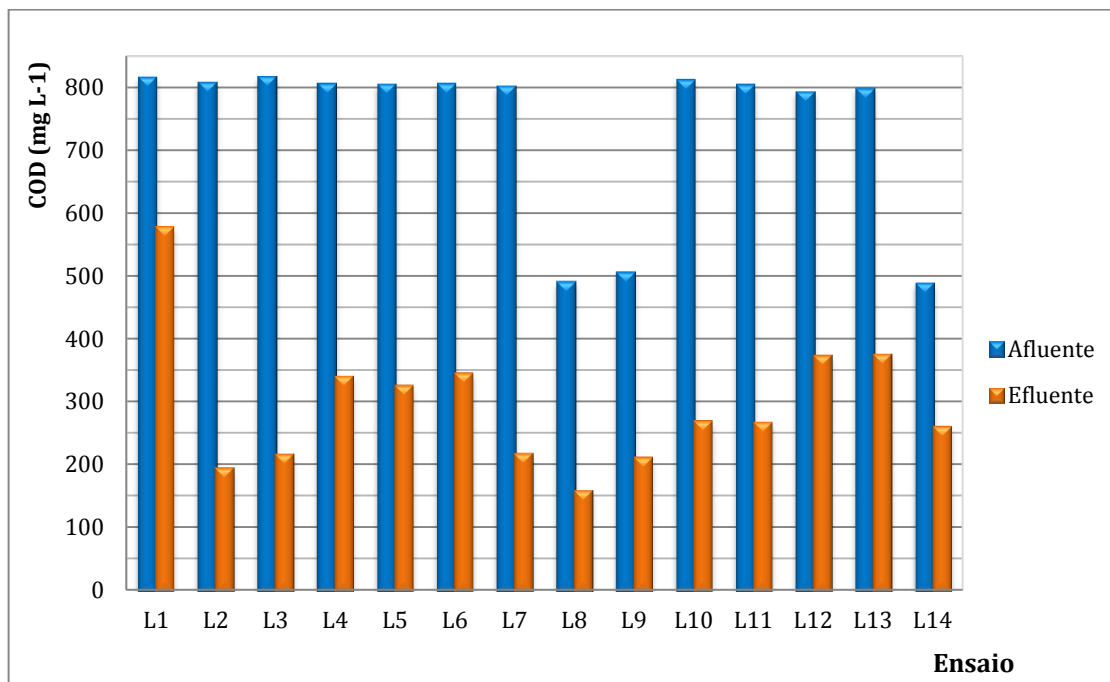
**Figura 20** – Decaimento do carbono orgânico dissolvido em ensaios eletroquímicos utilizando eletrodo DSA e DDB.

Tabela 24 – Decaimento dos valores brutos de COT

Ensaio	Condição	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Carga Total (A h L <sup>-1</sup> )	Carga parcial aplicada (A h L <sup>-1</sup> )										
						0,0	3,0	6,0	9,0	12,0	18,0	24,0	30,0	36,0	42,0	48,0
						Carbono Orgânico Total (mg L <sup>-1</sup> )										
L1	A	LAS Bruto	DDB	50	12	1360	1232	1102	1021	962	-	-	-	-	-	-
L2	A	LAS Bruto	DDB	50	48	1305	-	1174	-	778	624	523	478	450	437	328
L3	A	LAS Bruto	DDB	50	48	1340	-	1298	-	744	636	551	485	459	429	323
L4	B	LAS Bruto	DDB	100	24	1343	-	998	-	713	548	531	-	-	-	-
L5	B	LAS Bruto	DDB	100	48	1335	-	1043	-	735	632	540	491	458	443	364
L6	B	LAS Bruto	DDB	100	48	1328	-	1184	-	747	628	547	479	446	437	358
L7	B	LAS Bruto	DDB	100	48	1339	-	1050	-	738	630	536	488	439	398	360
L8	C	<i>L. Air stripping</i>	DDB	100	48	822	-	687	-	578	501	441	394	336	298	243
L9	C	<i>L. Air stripping</i>	DDB	100	48	810	-	679	-	585	495	443	386	338	293	248
L10	D	LAS Bruto	DSA	50	48	1337	-	1120	-	1102	938	814	776	693	561	445
L11	D	LAS Bruto	DSA	50	48	1348	-	1206	-	1084	945	804	769	698	558	453
L12	E	LAS Bruto	DSA	100	48	1314	-	1187	-	1106	964	825	783	717	658	449
L13	E	LAS Bruto	DSA	100	48	1320	-	1195	-	1115	970	830	790	725	670	520
L14	F	<i>L. Air stripping</i>	DSA	100	48	815	-	795	-	746	684	610	591	535	490	430



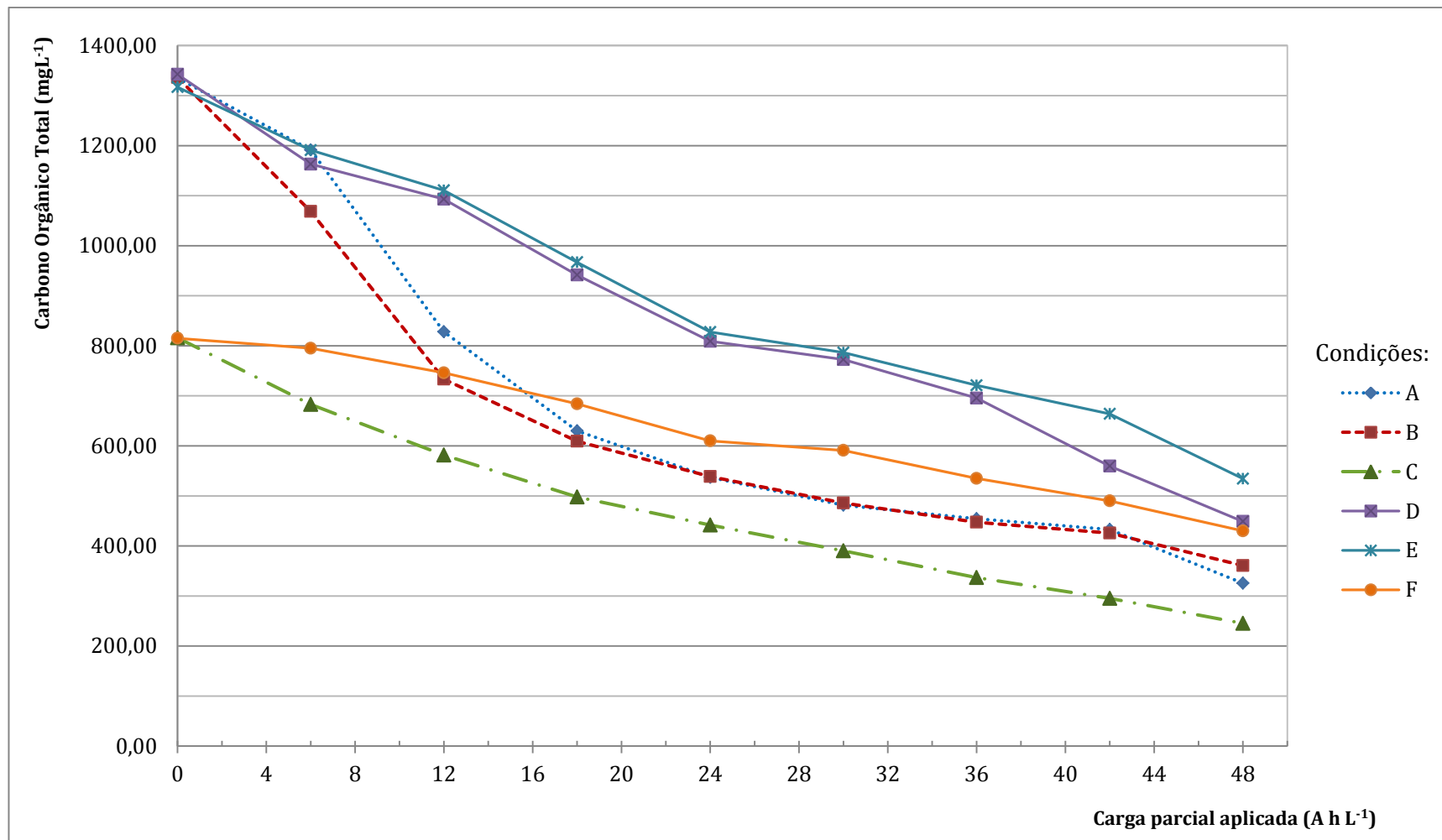
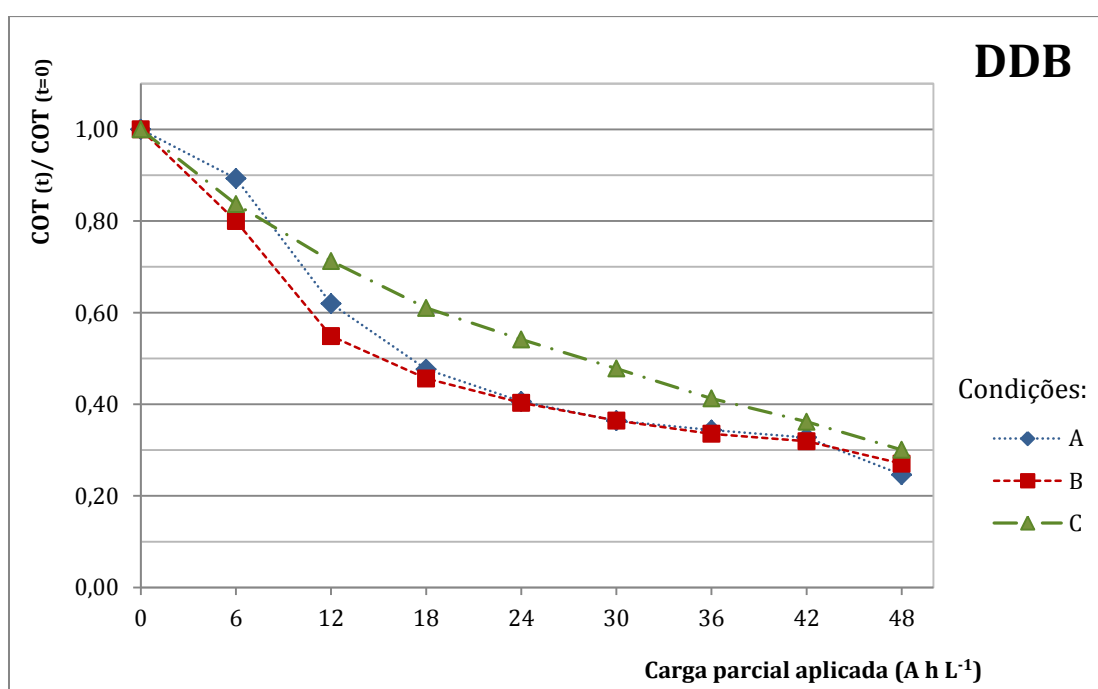


Figura 21- Decaimento do carbono orgânico total em ensaios eletroquímicos (valores médios) por condição

Apesar de apresentar valores brutos menores, o pré-tratamento de *air stripping* não apresentou melhores remoções em relação ao lixiviado bruto aplicado no processo. Quando se utilizou o lixiviado pré-tratado por *air stripping*, as remoções máximas atingidas foram 67% no sistema utilizando o eletrodo DDB e 46% em sistemas utilizando eletrodo DSA. É importante destacar que nem a redução de COT e nem a de COD é incrementada pelo pré-tratamento por “*air stripping*”, pois o tratamento aplicado ao lixiviado bruto, apesar de apresentar um valor bruto maior, apresentou a remoção de COT superior quando utilizado como afluente lixiviado bruto. Vale ressaltar que para os parâmetros de carbono orgânico, houve maior eficiência quando considerada a utilização de eletrodos de diamante dopado com boro.

Na Figura 22, pode se observar que o comportamento de remoção de COT com eletrodo DDB é semelhante para as condições A e B, nos ensaios com lixiviado bruto, porém apresenta um decaimento mais linear na condição C, nos ensaios com lixiviado pré-tratado por *air stripping*. Não há percepção de alteração no comportamento influenciado pela densidade de carga aplicada, uma vez que não houve variação grande entre A e B.



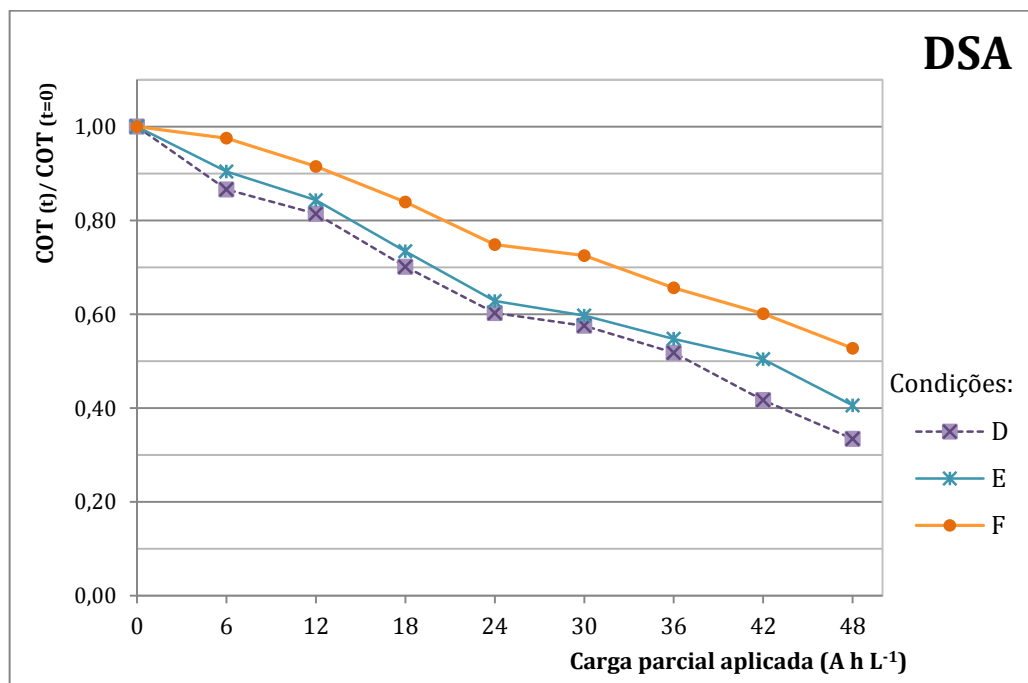
**Figura 22**– Decaimento do carbono orgânico total em ensaios eletroquímicos utilizando eletrodo DDB.

Nos ensaios das condições A e B seria necessária a aplicação de uma carga parcial de 24 A h L<sup>-1</sup> para a remoção de 60% de COT, enquanto na condição C, para remoção dos mesmo 60% de COT, seria necessária a aplicação de carga correspondente a 36 A h L<sup>-1</sup>. Ou seja, quando aplicada uma carga de 24 A h L<sup>-1</sup>, a remoção nos ensaios atingiria valores de

aproximadamente 45%, o que torna evidente que as duas primeiras condições para os ensaios com lixiviado bruto são mais eficientes considerando o decorrer do processo.

Analisando a Figura 23, pode ser percebido que a velocidade de remoção do COT com o eletrodo DSA, apesar de apresentar similaridade entre as condições D e E, não há visualmente variação quanto a possíveis influências da densidade de corrente.

O comportamento distinto apenas na condição F pode ter sido causado pelo pré-tratamento de alcalinização seguido de *air stripping*. Baseando-se em observações quanto ao decaimento nos ensaios realizados com eletrodo DSA pode se ressaltado que a carga necessária para remover 60% de COT seria 42 A h L<sup>-1</sup> na condição D, 48 A h L<sup>-1</sup> na condição E e não foi atingido na condição F, que apresentou remoção máxima aproximada de 57%.



**Figura 23**– Decaimento do carbono orgânico total em ensaios eletroquímicos utilizando eletrodo DSA.

O número médio de oxidação do carbono ligado organicamente (MOC- mean oxidation number of carbon) tem como objetivo avaliar a oxidação dos compostos com carbono presente nas amostras. O MOC depende do valor da DQO e COT da amostra, conforme Vogel et al. (2000) descreve na Equação 17:

$$\text{MOC} = 4 - 1,5 \frac{\text{DQO}}{\text{COT}} \quad \text{Equação 17}$$

Ainda de acordo com conceito MOC permite discriminar entre processos oxidativo ou redutores; os valores MOC constituem uma ferramenta valiosa para a validação de conjuntos

de medições COT (ou COD) e DQO, funcionando como uma verificação de consistência correspondente a tais análises. O MOC deve variar na faixa de -4 a +4; valores fora desta faixa indicam problemas ou erros durante a determinação analítica do COT ou da DQO (VOGEL et al., 2000).

Na Tabela 25 a seguir, estão apresentados os valores de MOC calculados a partir da equação supracitada, bem como os valores de DQO bruta e COT utilizados para tais cálculos. De acordo com as considerações apresentadas, o MOC foi avaliado de modo a verificar se houve de fato variação a partir da comparação entre afluente e efluente nos processos. Como os valores estão no intervalo de -4 a +4, não houve detecção de problemas durante a determinação analítica de COT ou DQO bruta nesta pesquisa, conforme descrito na metodologia proposta por Vogel et al. (2000).

**Tabela 25** – Cálculo do MOC para os afluentes e efluentes da eletro-oxidação química realizada.

Ensaio	Condição	DQO (mg L <sup>-1</sup> )		COT (mg L <sup>-1</sup> )		MOC	
L1	A	3985	2460	1360	962	-0,40	0,16
L2	A	3941	345	1305	328	<b>-0,53</b>	<b>2,42</b>
L3	A	3895	325	1340	323	<b>-0,36</b>	<b>2,49</b>
L4	B	3900	1670	1343	531	-0,36	-0,72
L5	B	3965	525	1335	364	<b>-0,46</b>	<b>1,84</b>
L6	B	4010	520	1328	358	<b>-0,53</b>	<b>1,82</b>
L7	B	3950	510	1339	360	<b>-0,42</b>	<b>1,88</b>
L8	C	2850	335	822	243	<b>-1,20</b>	<b>1,93</b>
L9	C	2800	330	810	248	<b>-1,19</b>	<b>2,00</b>
L10	D	3860	1255	1337	445	-0,33	-0,23
L11	D	3890	1270	1348	453	-0,33	-0,21
L12	E	3950	1370	1314	449	-0,51	-0,58
L13	E	3980	1400	1320	520	-0,52	-0,04
L14	F	2850	1010	815	430	-1,25	0,48

Nota-se que tanto nos ensaios utilizando lixiviado bruto quanto aqueles utilizando lixiviado pré-tratado por *air stripping*, houve aumento do MOC em alguns ensaios, o que indica que ocorreu oxidação da matéria orgânica nestes processos oxidativos avançados.

Pode-se afirmar, a partir dos resultados calculados, que: a maior oxidação ocorre na condição A (nos ensaios L2 e L3) como destacado em vermelho na tabela; a oxidação quando

se utilizou lixiviado alcalinizado e pré-tratado por *air stripping* (condição C) foi expressiva, como pode destaca-se em verde na mesma tabela; e em azul destaca-se a condição B, apesar de menores valores, ainda apresenta uma oxidação química expressiva e satisfatória.

A partir de uma análise simplificada, pode-se afirmar que menores densidades de correntes apresentam oxidações mais relevantes quando se realiza eletro-oxidação utilizando anodos DDB. Os valores de MOC podem indicar ainda que os ensaios eletroquímicos utilizando anodos DDB se mostraram mais eficientes que os ensaios utilizando anodos DSA.

Mesmo que em alguns ensaios utilizando anodos DSA, tal oxidação não tenha sido observada, em outras condições não podem ser concluídas ineficiências, uma vez que não foram realizadas repetições dos ensaios.

Como citado por Aquino, Silva e Chernicharo (2006), uma baixa relação COT/DQO geralmente indica também um baixo conteúdo de carbono e/ou baixo valor de MOC, o que pode sugerir ainda que o aumento da biodegradabilidade está diretamente relacionado à oxidação da matéria orgânica.

### **5.1.2.2 Alteração nas concentrações de cloretos**

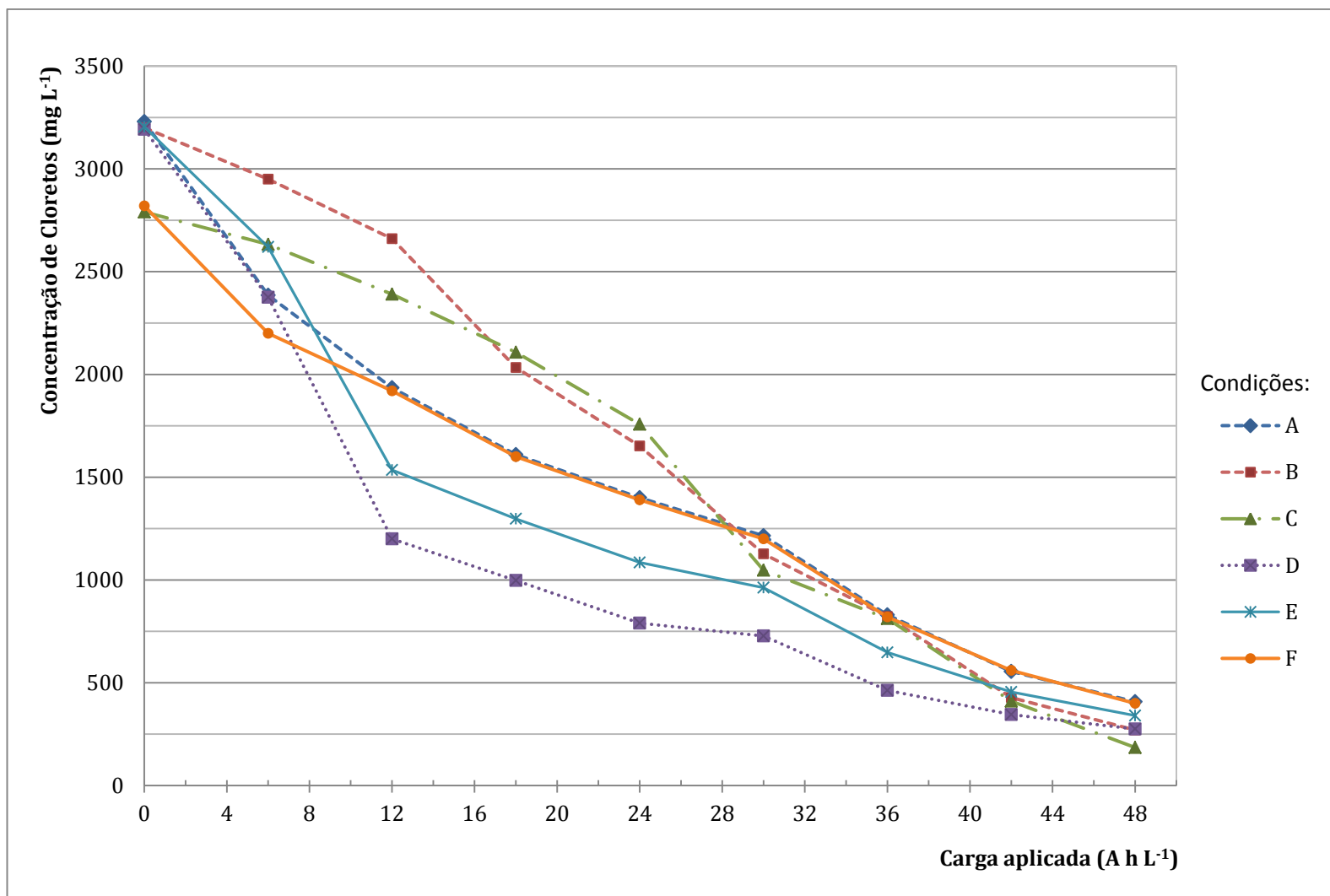
Ao longo dos ensaios foi observado um comportamento de decaimento das concentrações de cloretos semelhante entre si. Em todos os ensaios, tanto com o lixiviado bruto quanto com o lixiviado pré-tratado por *air stripping*, houve a formação de espuma, que pode ter sido causada pela formação de gases envolvidos na dinâmica das concentrações de cloretos em solução.

Anglada, Urtiaga e Ortiz (2009b) relataram que os íons cloretos podem concorrer com a matéria orgânica para na oxidação que ocorre anodo DDB, além de prejudicar a degradação do nitrogênio amoniacal presente na solução.

A remoção de íons cloretos variou de acordo com o eletrodo utilizado, assim como ocorreu com outros parâmetros, e mais uma vez a eficiência de redução com a utilização do anodo de DDB foi maior que a encontrada com a utilização de anodo DSA. Nos ensaios utilizando eletrodo DDB, com, no mínimo 24 A h L<sup>-1</sup> de carga aplicada, foram atingidos valores superiores a 90%. Os valores obtidos de remoção de cloretos ao longo dos ensaios estão dispostos na Tabela 26 e na Figura 24

Tabela 26 - Decaimento de cloretos ao longo dos ensaios de eletrólise.

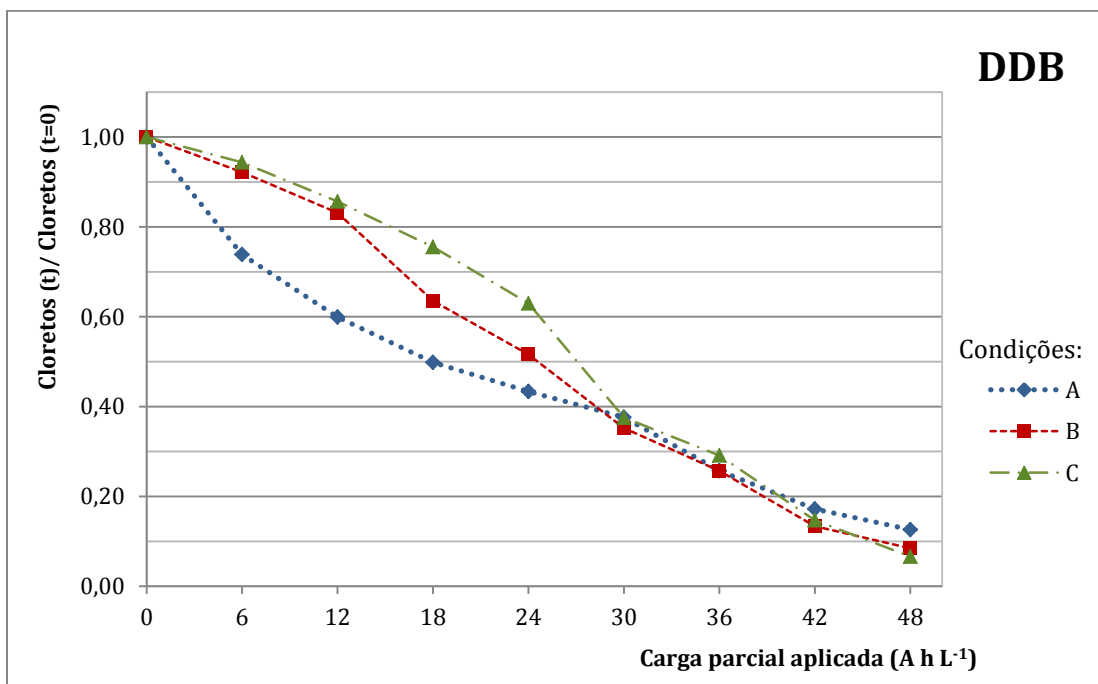
Ensaio	Condição	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Carga Total (A h L <sup>-1</sup> )	Carga parcial aplicada (A h L <sup>-1</sup> )								
						0,0	6,0	12,0	18,0	24,0	30,0	36,0	42,0	48,0
						Cloretos (mg L <sup>-1</sup> )								
L1	A	LAS Bruto	DDB	50	12	3200	2480	2240	-	-	-	-	-	-
L2	A	LAS Bruto	DDB	50	48	3235	2450	1950	1620	1410	1230	840	550	415
L3	A	LAS Bruto	DDB	50	48	3224	2320	1920	1600	1390	1200	820	560	400
L4	B	LAS Bruto	DDB	100	24	3200	2870	2450	2010	1985	-	-	-	-
L5	B	LAS Bruto	DDB	100	48	3150	2950	2580	2025	1755	1080	842	415	285
L6	B	LAS Bruto	DDB	100	48	3250	3000	2650	2000	1625	1200	825	440	275
L7	B	LAS Bruto	DDB	100	48	3200	2900	2750	2075	1575	1100	800	430	250
L8	C	L. Air stripping	DDB	100	48	2800	2650	2430	2160	1665	1080	810	405	180
L9	C	L. Air stripping	DDB	100	48	2780	2615	2350	2055	1850	1015	815	415	190
L10	D	LAS Bruto	DSA	50	48	3200	2400	1250	1000	800	730	450	340	270
L11	D	LAS Bruto	DSA	50	48	3185	2350	1150	995	780	725	475	350	280
L12	E	LAS Bruto	DSA	100	48	3225	2890	1920	1600	1390	1200	820	560	400
L13	E	LAS Bruto	DSA	100	48	3220	2750	1875	1550	1420	1150	800	540	380
L14	F	L. Air stripping	DSA	100	48	2820	2200	1920	1600	1390	1200	820	560	400



**Figura 24** – Representação gráfica do decaimento da concentração de cloretos nas seis diferentes condições estudadas em reatores eletroquímicos.

A partir dos valores mensurados, pode-se inferir que o decaimento na concentração de cloretos é linearizado nas condições A, B e C, ensaios em que foi utilizado o eletrodo DDB e que apresentam coeficientes de determinação ( $R^2$ ) superior a 0,95 nas três condições, quando analisada a concentração do parâmetro em relação à carga aplicada. Como pode ser observado na Figura 25, o comportamento na remoção ocorreu de forma distinta anteriormente a aplicação de  $30 \text{ A h L}^{-1}$ , porém a partir desse valor assumiu um comportamento muito similar, com variações pequenas.

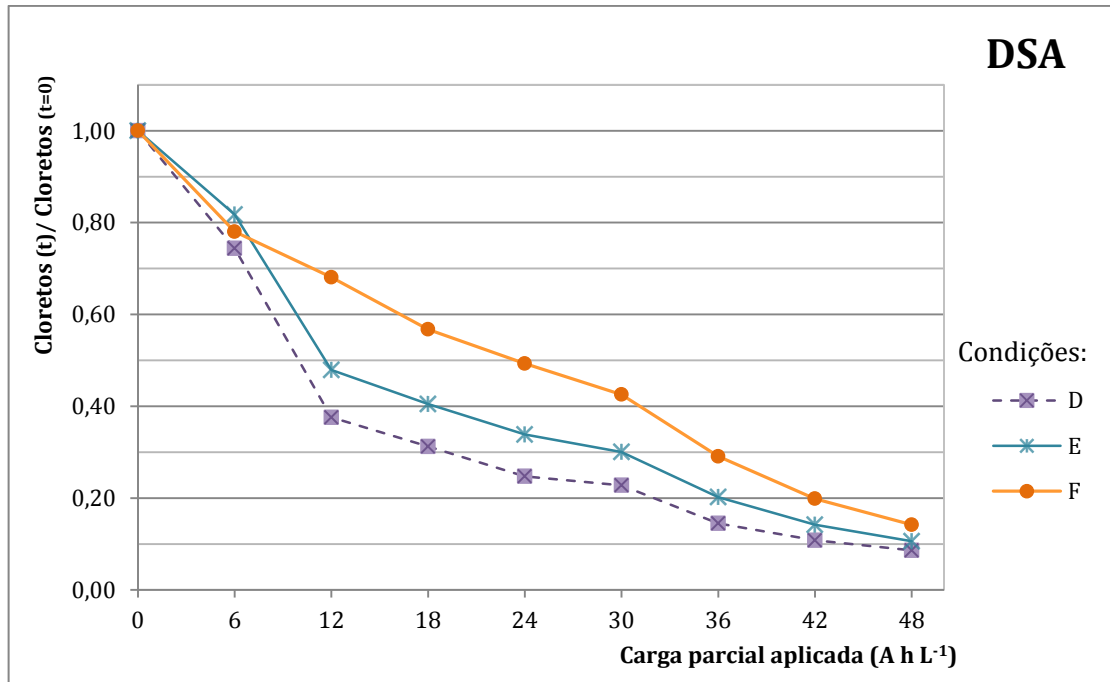
Se fosse considerado o valor de remoção de 50% de cloretos como ponto para análise das curvas obtidas nas três condições, pode-se dizer que a condição A teria uma velocidade de reação maior que B e que a velocidade de C seria menor que a de B (desta forma, tem-se que  $v_A > v_B > v_C$ ). Entretanto, quando se leva em consideração os valores máximos de remoção de cloretos, não é possível estabelecer comportamento da reação, podendo ser considerada uma velocidade similar e pouco variável.



**Figura 25** – Remoção de cloretos utilizando o eletrodo DDB para tratamento de lixiviado (bruto nas condições A e B; pré-tratado por *air stripping* na condição C).

De forma análoga, para os ensaios das condições D, E e F, desenvolvidos com a utilização do eletrodo DSA, pode-se observar na Figura 26 que o comportamento no decaimento na condição F foi linear quando considera-se a remoção dos cloretos em relação à carga aplicada nos ensaios. As curvas que representam as condições D e E (ensaios com lixiviado bruto e densidade de corrente 50 e 100  $\text{mA cm}^{-2}$ , respectivamente) apresentam comportamento de decaimento similar, apesar da condição D alcançar remoções relativamente maiores.



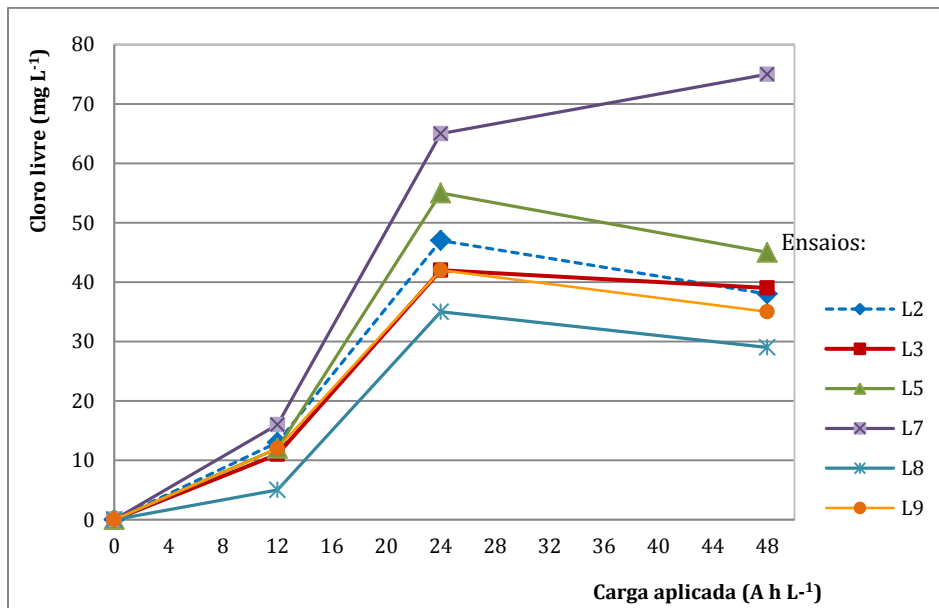


**Figura 26** – Remoção de cloretos utilizando o eletrodo DSA para tratamento de lixiviado (bruto nas condições D e E; pré-tratado por *air stripping* na condição F).

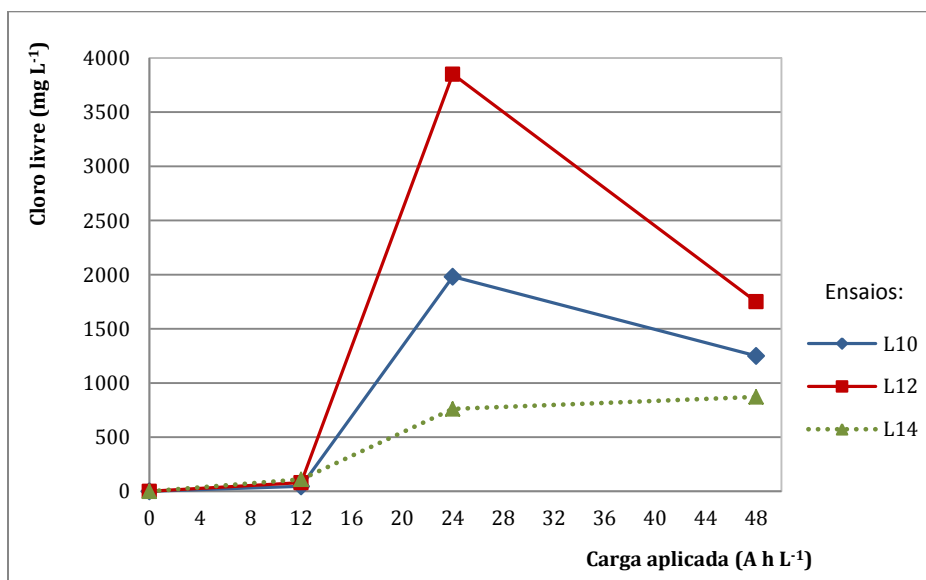
A remoção de cloretos está associada à sua oxidação e a formação de compostos de cloro, e neste contexto foram mensurados os valores de cloro ativo para se estimar quanto destes compostos poderiam atuar como oxidante livre. Os valores são apresentados na Tabela 27, com representação gráfica na Figura 27, nos casos em que a geração de cloro foi menor e na Figura 28 nos ensaios com maior geração de cloro, observando que nem todos os ensaios puderam ser monitorados quanto a este parâmetro pelo tamanho da alíquota que poderia ser retirada.

**Tabela 27** – Valores de cloro livre eletrogerado ao longo dos ensaios.

Ensaio	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (A cm <sup>-2</sup> )	Carga aplicada (A h L <sup>-1</sup> )			
				0,0	12,0	24,0	48,0
				Cloro livre (mg L <sup>-1</sup> )			
L2	LAS Bruto	DDB	50	0	13	47	38
L3	LAS Bruto	DDB	50	0	11	42	39
L5	LAS Bruto	DDB	100	0	12	55	45
L7	LAS Bruto	DDB	100	0	16	65	75
L8	L <i>Air stripping</i>	DDB	100	0	5	35	29
L9	L <i>Air stripping</i>	DDB	100	0	12	42	35
L10	LAS Bruto	DSA	50	0	46	1981	1250
L12	Lixiviado Bruto	DSA	100	0	80	3850	1750
L14	L <i>Air stripping</i>	DSA	100	0	110	761	871



**Figura 27** – Monitoramento dos valores de cloro livre pelo método de DPD colorimétrico para ensaios com baixa geração.

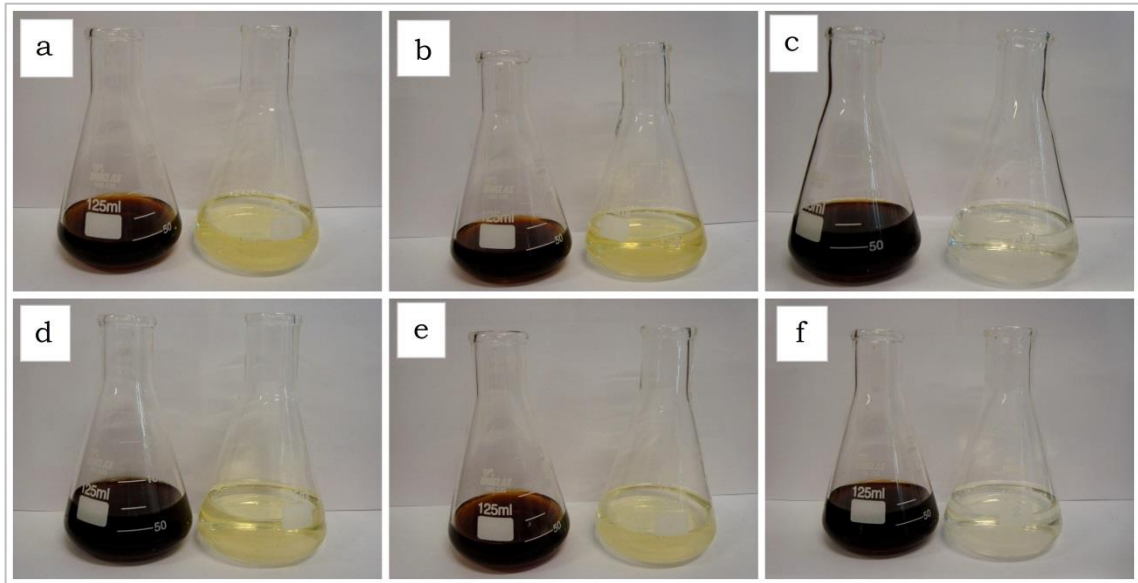


**Figura 28** – Monitoramento dos valores de cloro livre pelo método de DPD colorimétrico para ensaios com alta geração.

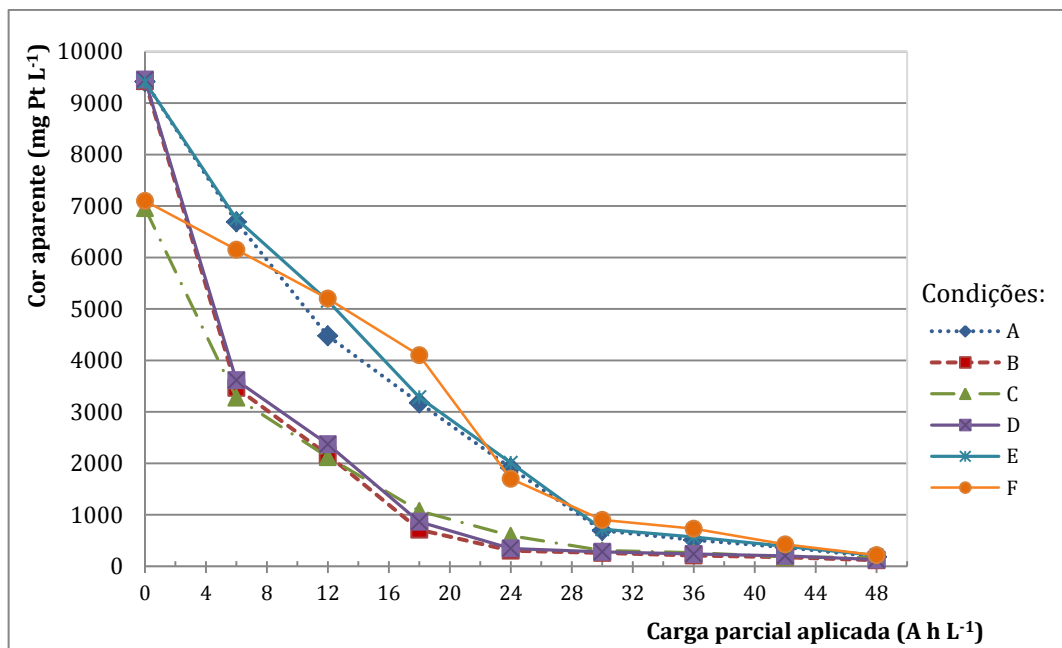
Deve notar-se que a distribuição relativa de HOCl e OCl<sup>-</sup>, a qual depende do valor de pH, é muito importante, porque a eficiência de oxidação de HOCl é significativamente maior do que a de OCl<sup>-</sup>. Porém, como o valor de pH do lixiviado de aterro é tipicamente alcalino, espera-se que os íons de hipoclorito sejam a espécie predominante em solução (ANGLADA et al., 2011a).

### 5.1.2.3 Remoção de cor do lixiviado

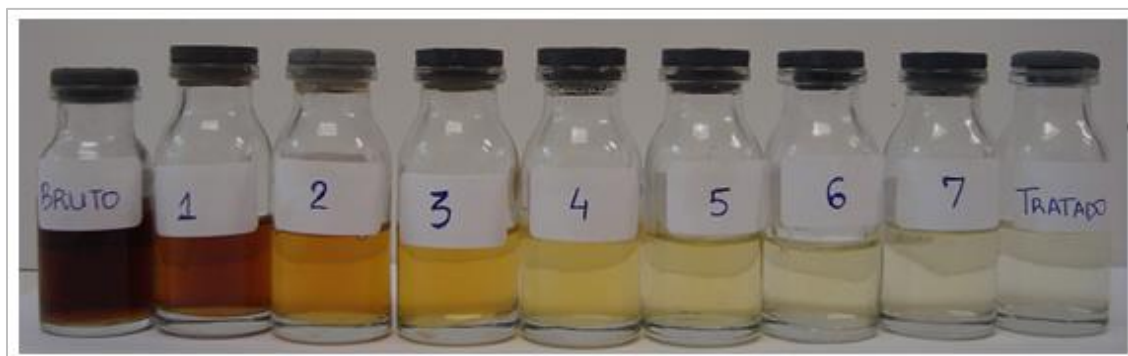
Quanto à remoção de cor aparente, o processo de eletro-oxidação se mostrou altamente eficiente, como pode ser observado na Tabela 28, nas fotografias a seguir (Figura 29, Figura 31 e Figura 32) e na representação gráfica da Figura 30.



**Figura 29** – Afluentes e efluentes ao processo eletroquímico, sendo que a imagem (a) se refere ao ensaio L3 da condição A; a (b) corresponde ao Ensaio L13 da condição E; a (c) corresponde ao ensaio L7 da condição B; a (d) corresponde ao Ensaio L14 da condição F; a (e) corresponde ao ensaio L9; e a (f) por fim, se refere, ao Ensaio L10 da condição D.



**Figura 30** – Decaimento da cor aparente em ensaios nas seis condições de eletrólise propostas.



**Figura 31** – Alíquotas retiradas no decorrer do ensaio L7, demonstrando que a descoloração foi atingida de forma contínua e gradual.



**Figura 32-** Alíquotas retiradas dos ensaios: (a) com lixiviado bruto no ensaio L4; (b) com lixiviado alcalinizado pré-tratado por air stripping no ensaio L9; e (c) com lixiviado bruto no ensaio L11.

Para que fosse possível se obter os valores de cor verdadeira ao longo dos ensaios, após o preparo das diluições corretas para leitura de cor aparente, foi procedida a filtração em membranas de 0,45µm, contrariando o procedimento normal que filtra a amostra bruta e então se obtém as devidas diluições. Tal alteração no procedimento se deve principalmente ao fato de a soma das alíquotas retiradas em todo o processo não ultrapassar 10% do volume inicial.

Bashir et al. (2009) relataram em seu trabalho que os ensaios eletroquímicos utilizando eletrodos de grafite para degradação de lixiviado atingiram cerca de 80% de remoção de cor. Enquanto, Turro et al. (2011), utilizando eletrodo  $Ti/IrO_2-RuO_2$  atingiu remoção completa de cor do lixiviado.

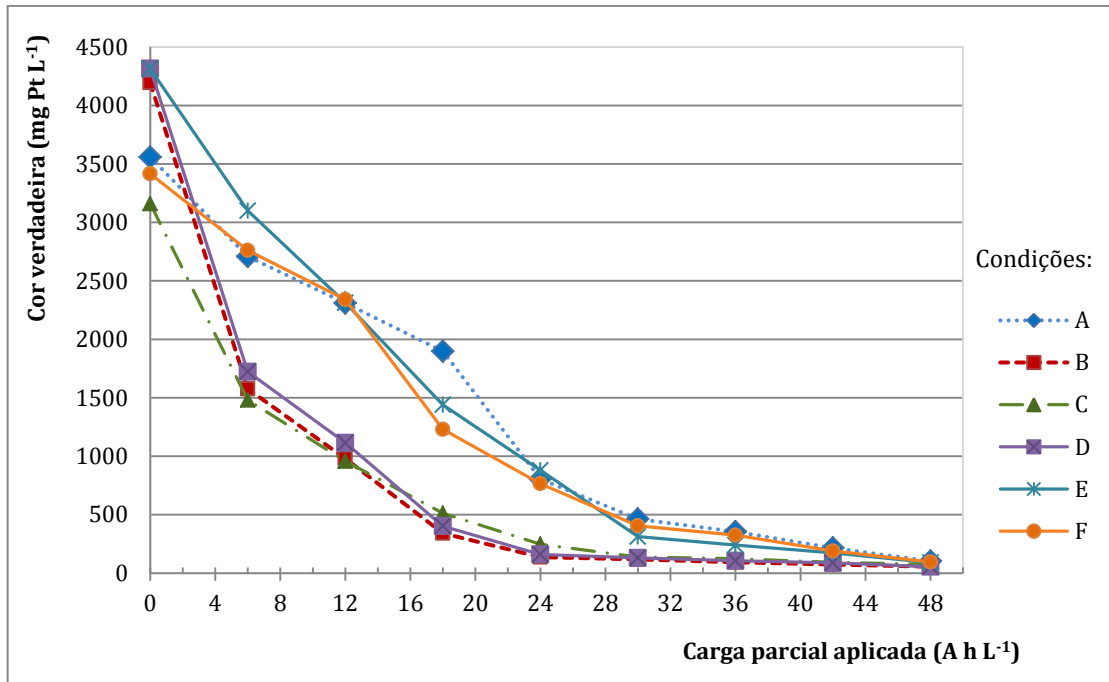
Os valores de cor verdadeira estão apresentados na Tabela 29, seu comportamento de decaimento foi ilustrado no gráfico da Figura 33 em valores “brutos” e de forma normalizada na Figura 34. Como é possível observar no gráfico relacionado, em todas as condições testadas houve uma eficiência superior a 97% quando consideramos os valores iniciais e finais dos ensaios.

**Tabela 28**– Valores de cor aparente medidos ao longo dos ensaios eletroquímicos realizados.

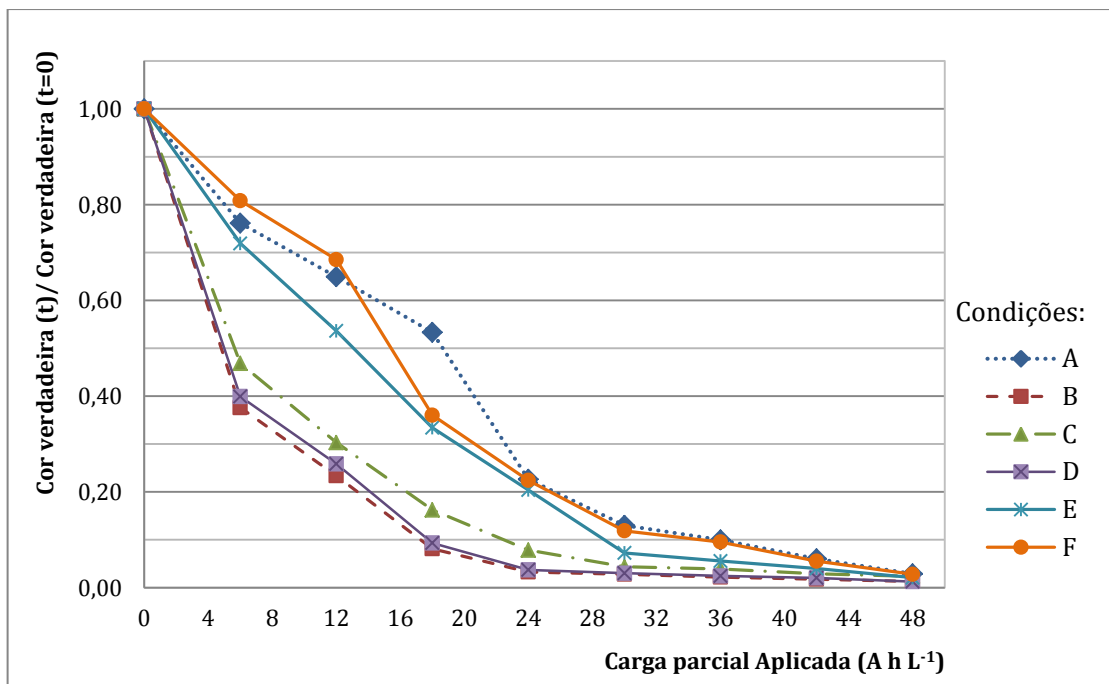
Ensaio	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Carga Total (A h L <sup>-1</sup> )	Carga parcial aplicada (A h L <sup>-1</sup> )								
					0,0	6,0	12,0	18,0	24,0	30,0	36,0	42,0	48,0
Cor aparente (mg Pt L <sup>-1</sup> )													
<b>L1</b>	LAS Bruto	DDB	50	12	9400	6430	3450	-	-	-	-	-	-
<b>L2</b>	LAS Bruto	DDB	50	48	9450	6540	4750	3150	1840	680	505	365	180
<b>L3</b>	LAS Bruto	DDB	50	48	9400	7100	5230	3200	1980	710	518	374	187
<b>L4</b>	LAS Bruto	DDB	100	24	9480	-	2250	-	292	-	-	-	-
<b>L5</b>	LAS Bruto	DDB	100	48	9470	3450	2100	680	315	270	200	185	115
<b>L6</b>	LAS Bruto	DDB	100	48	9400	3500	2100	700	305	260	215	170	110
<b>L7</b>	LAS Bruto	DDB	100	48	9350	3450	2200	750	300	250	210	175	120
<b>L8</b>	<i>L. Air stripping</i>	DDB	100	48	6900	3200	2100	1100	530	300	260	190	155
<b>L9</b>	<i>L. Air stripping</i>	DDB	100	48	7015	3350	2140	1050	655	315	270	175	180
<b>L10</b>	LAS Bruto	DSA	50	48	9400	3650	2400	820	325	276	228	189	119
<b>L11</b>	LAS Bruto	DSA	50	48	9515	3580	2340	910	365	285	250	215	140
<b>L12</b>	LAS Bruto	DSA	100	48	9400	6800	5200	3150	1870	690	525	380	190
<b>L13</b>	LAS Bruto	DSA	100	48	9425	6705	5110	3420	2150	750	610	395	230
<b>L14</b>	<i>L. Air stripping</i>	DSA	100	48	7100	6150	5200	4100	1700	900	730	425	215

**Tabela 29** – Valores medidos em absorvância para obtenção de cor verdadeira (material filtrado antes da leitura).

Ensaio	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Carga Total (A h L <sup>-1</sup> )	Carga parcial aplicada (A h L <sup>-1</sup> )								
					0,0	6,0	12,0	18,0	24,0	30,0	36,0	42,0	48,0
					Cor verdadeira (mg Pt L <sup>-1</sup> )								
L1	LAS Bruto	DDB	50	12	4230	2550	2150	-	-	-	-	-	-
L2	LAS Bruto	DDB	50	48	4250	2815	2280	1950	845	520	385	240	110
L3	LAS Bruto	DDB	50	48	4195	2760	2340	1845	765	405	325	189	95
L4	LAS Bruto	DDB	100	24	4225	-	789	-	132	-	-	-	-
L5	LAS Bruto	DDB	100	48	4105	1595	1004	370	145	125	88	70	60
L6	LAS Bruto	DDB	100	48	4230	1578	945	315	138	117	95	75	50
L7	LAS Bruto	DDB	100	48	4217	1556	990	337	135	110	95	78	54
L8	L. Air stripping	DDB	100	48	3105	1440	945	495	240	135	117	89	70
L9	L. Air stripping	DDB	100	48	3215	1520	970	530	255	140	130	95	80
L10	LAS Bruto	DSA	50	48	4230	1640	1080	369	145	126	102	86	54
L11	LAS Bruto	DSA	50	48	4400	1805	1150	435	175	135	110	90	55
L12	LAS Bruto	DSA	100	48	4300	3060	2340	1410	849	310	235	171	85
L13	LAS Bruto	DSA	100	48	4325	3140	2285	1470	910	315	245	175	95
L14	L. Air stripping	DSA	100	48	3415	2760	2340	1230	765	405	325	189	95



**Figura 33** – Decaimento da cor verdadeira em ensaios nas seis condições de eletrólise propostas.



**Figura 34** – Decaimento de cor verdadeira relativa ao longo dos ensaios nas diferentes condições estabelecidas.

Observando a Figura 33 podem ser destacados dois grupos de comportamento no decaimento de cor ao longo das bateladas de eletro-oxidação. O primeiro, englobando as condições B, C e D, apresenta similaridade no decaimento nas três condições e uma velocidade de reação visivelmente maior que o segundo grupo. Enquanto o segundo grupo,

formado pelas condições A, E e F, apresenta uma menor homogeneidade no comportamento de decaimento, com variações não esperadas entre as aplicações de 12 e 24 A h L<sup>-1</sup>.

Para uma análise simplificada, na Figura 34 é possível observar que seria necessária uma aplicação de aproximadamente 16 A h L<sup>-1</sup> para remoção de cerca de 80% nos valores de cor verdadeira quando considerado o primeiro grupo de condições e 24 A h L<sup>-1</sup> no segundo grupo, quando considerado o mesmo percentual de eficiência de remoção.

#### 5.1.2.4 Alteração nos valores de condutividade e de alcalinidade

De maneira geral, mesmo ocorrendo remoção de alcalinidade nos ensaios executados, os valores ainda se mantiveram relativamente altos e as remoções mais expressivas ocorreram nos ensaios com cargas aplicadas menores (ensaios 1 e 3). Os resultados de tal análise estão apresentados na Tabela 30 e graficamente na Figura 35.

**Tabela 30** – Valores de remoção de alcalinidade em ensaios de eletro-oxidação.

Ensaio	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Carga Total (A h L <sup>-1</sup> )	Carga aplicada (A h L <sup>-1</sup> )		Remoção (%)
					0,0	48,0	
					Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )		
L1	LAS Bruto	DDB	50,0	12,0	5400	2616	52
L2	LAS Bruto	DDB	50,0	48,0	5416	3485	36
L3	LAS Bruto	DDB	50,0	48,0	5412	3696	32
L4	LAS Bruto	DDB	100,0	24,0	5424	2304	58
L5	LAS Bruto	DDB	100,0	48,0	5415	3200	41
L6	LAS Bruto	DDB	100,0	48,0	5402	3130	42
L7	LAS Bruto	DDB	100,0	48,0	5412	3120	42
L8	L. Air stripping	DDB	100,0	48,0	3480	3412	2
L9	L. Air stripping	DDB	100,0	48,0	3400	3315	3
L10	LAS Bruto	DSA	50,0	48,0	5400	3984	26
L11	LAS Bruto	DSA	50,0	48,0	5470	3895	29
L12	LAS Bruto	DSA	100,0	48,0	5424	3888	28
L13	LAS Bruto	DSA	100,0	48,0	5410	3923	27
L14	L. Air stripping	DSA	100,0	48,0	3504	3600	-3



A alcalinidade total do lixiviado bruto apresentou-se elevada, e apesar de o valor inicial quando se trata de lixiviado proveniente do pré-tratamento físico-químico de *air stripping* ser em média 60% do valor do lixiviado bruto, os valores obtidos de remoção mostram que quando se utiliza o processo eletroquímico, o tratamento prévio seria dispensável.

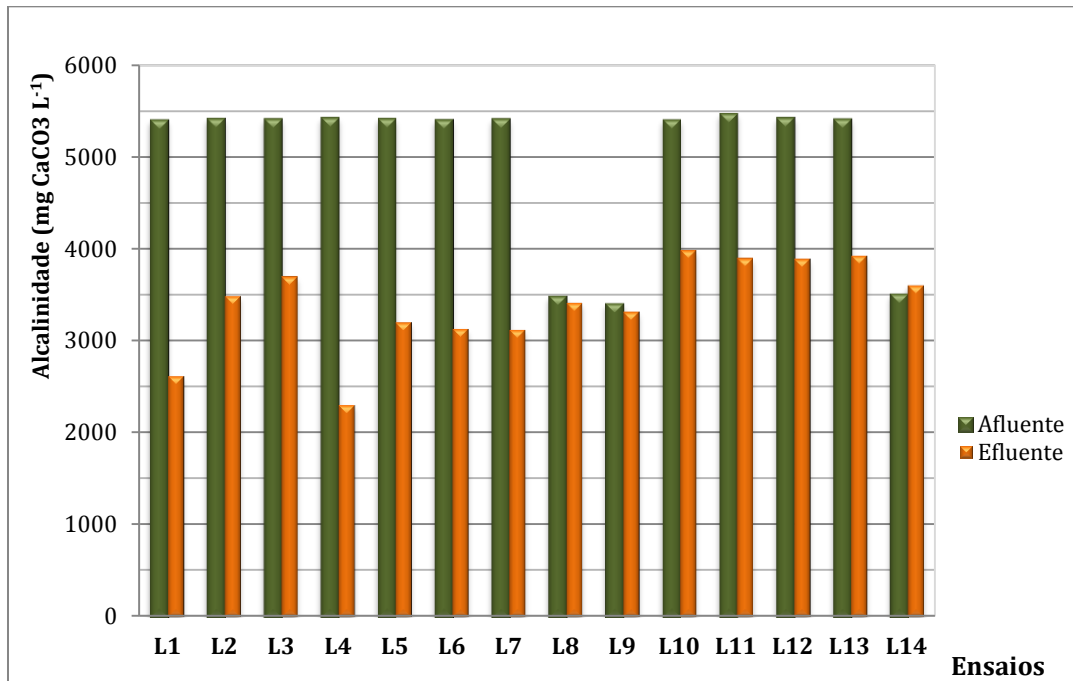
Os processos de oxidação eletroquímica provaram ser uma tecnologia eficiente e versátil capaz de lidar com uma ampla variedade de águas residuárias. No entanto, para alcançar um tratamento eficiente e competitivo custo, as águas residuárias devem ter condutividade relativamente alta (Anglada, Urriaga e Ortiz, 2009a). Como pode ser observado na caracterização inicial, o lixiviado cumpre este requisito; dispensando, portanto a utilização de eletrólitos suporte que propiciem as reações eletroquímicas. Foi constatada diminuição nos valores de condutividade medidos após os ensaios de eletro-oxidação em todas as condições para lixiviado bruto ou pré-tratado com *air stripping*. Os resultados de tal variável estão apresentados na Tabela 31 e graficamente na Figura 36.

**Tabela 31** – Valores de condutividade elétrica medida afluente e efluente aos ensaios eletroquímicos.

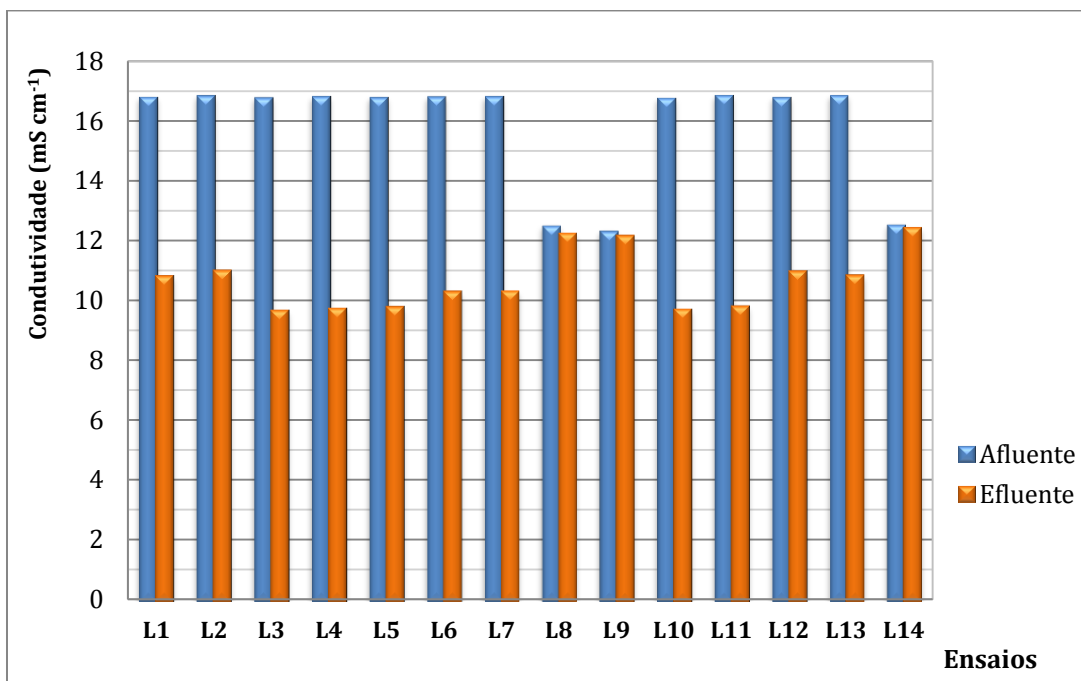
Ensaio	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Carga Total (A h L <sup>-1</sup> )	Carga aplicada (A h L <sup>-1</sup> )		Redução (%)
					0	48	
					Condutividade elétrica (mS cm <sup>-1</sup> )		
L1	LAS Bruto	DDB	50	12	16,79	10,81	36
L2	LAS Bruto	DDB	50	48	16,84	10,99	35
L3	LAS Bruto	DDB	50	48	16,77	9,66	42
L4	LAS Bruto	DDB	100	24	16,81	9,73	42
L5	LAS Bruto	DDB	100	48	16,78	9,78	42
L6	LAS Bruto	DDB	100	48	16,80	10,29	39
L7	LAS Bruto	DDB	100	48	16,81	10,31	39
L8	L. <i>Air stripping</i>	DDB	100	48	12,49	12,23	2
L9	L. <i>Air stripping</i>	DDB	100	48	12,31	12,15	1
L10	LAS Bruto	DSA	50	48	16,76	9,70	42
L11	LAS Bruto	DSA	50	48	16,85	9,80	42
L12	LAS Bruto	DSA	100	48	16,78	10,97	35
L13	L. <i>Air stripping</i>	DSA	100	48	16,85	10,83	36
L14	LAS Bruto	DSA	100	48	12,52	12,42	1

De certa forma, o padrão de remoção foi mantido quando considerado os dois parâmetros (condutividade e alcalinidade total), com valores médios entre 30 e 40% nos

ensaios realizados para lixiviado bruto e valores muito baixos (próximo a 0%) nos ensaios utilizando o lixiviado alcalinizado e submetido ao processo de *air stripping*.



**Figura 35** – Alcalinidade total medida antes e após os ensaios de oxidação eletroquímica, apenas os ensaios utilizando lixiviado pré-tratado por *air stripping* não apresentaram decaimento nos valores brutos.



**Figura 36** – Representação gráfica apresenta significativa redução nos valores de condutividade em ensaios com lixiviado bruto e pouca variação no parâmetro em ensaios utilizando lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

### 5.1.2.5 Alteração nas concentrações nitrogênio

A degradação do nitrogênio amoniacal ocorre principalmente por meio de processos de oxidação indiretos utilizando o hipoclorito formado através da oxidação de ânions cloreto presentes no lixiviado (CABEZA et al., 2007; CABEZA, URTIAGA e ORTIZ, 2007). Anglada, Urtiaga e Ortiz (2009a) corroboram tal afirmação e explanam que a remoção de amônia pode ocorrer através da oxidação indireta por cloro ativo formado durante processos eletroquímicos, enquanto a oxidação orgânica ocorre pela reação na superfície do anodo com radicais  $\cdot\text{OH}$  eletrogerados.

Complementarmente, Anglada, Urtiaga e Ortiz (2009b) afirmaram que a concentração de cloretos pode afetar a oxidação de amônia que ocorre de forma indireta na solução. De acordo com os autores, a oxidação de matéria orgânica e de amônia foi altamente influenciada pelo valor da densidade de corrente aplicada. A mudança mais efetiva no mecanismo de oxidação da matéria orgânica foi observada quando foram aplicadas densidades de corrente mais altas. Os valores obtidos nas análises afluente e efluente em cada ensaio de eletro-oxidação realizado estão dispostos na Tabela 32.

**Tabela 32**– Monitoramento da concentração de N-amoniacal antes e após aplicação de oxidação eletroquímica em ensaios com lixiviado bruto ou pré-tratado por *air stripping*.

Ensaio	Efluente	Eletrodo	Densidade de corrente (mAcm <sup>-2</sup> )	Carga Total (A h L <sup>-1</sup> )	Carga aplicada (A h L <sup>-1</sup> ) <sup>1)</sup>		Remoção
					0,0	48,0	
					N-amoniacal (mg N-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )		
L1	LAS Bruto	DDB	50	12	630	23	96
L2	LAS Bruto	DDB	50	48	634	14	98
L3	LAS Bruto	DDB	50	48	630	15	98
L4	LAS Bruto	DDB	100	24	625	19	97
L5	LAS Bruto	DDB	100	48	631	18	97
L6	LAS Bruto	DDB	100	48	627	17	97
L7	LAS Bruto	DDB	100	48	626	17	97
L8	L. <i>Air stripping</i>	DDB	100	48	265	13	95
L9	L. <i>Air stripping</i>	DDB	100	48	270	13	95
L10	LAS Bruto	DSA	50	48	628	14	98
L11	LAS Bruto	DSA	50	48	632	14	98
L12	LAS Bruto	DSA	100	48	630	16	97
L13	LAS Bruto	DSA	100	48	634	17	97
L14	L. <i>Air stripping</i>	DSA	100	48	262	12	95

Panizza e Martínez-Huitile (2013) descreveram também que a remoção de amônia ocorre de forma mais rápida que a oxidação de matéria orgânica quando realizada a eletro-oxidação com eletrodo DDB, o que se confirmou nos resultados encontrados nesta dissertação. Cabeza et al. (2007) observaram ainda que a influência da densidade de corrente aplicada no processo foi mais significativa no caso da degradação de amônia do que na remoção de DQO.

Os índices de remoção do nitrogênio amoniacal atingiram valores superiores a 95% em todos os ensaios realizados. No entanto, nos ensaios com lixiviado pré-tratado, os valores obtidos não foram aumentados quanto à remoção deste componente em relação aos ensaios com lixiviados brutos, logo não se comprovou a necessidade de um tratamento prévio com a finalidade da diminuição específica das concentrações deste parâmetro.

#### **5.1.2.1 Alteração da biodegradabilidade do lixiviado bruto**

A biodegradabilidade de um lixiviado pode ser avaliada tanto pela presença de ácidos voláteis totais (AVT) em altas concentrações quanto pela relação DBO/DQO, sendo a última a forma mais comum para efluentes em geral. De acordo com (CONTRERA, 2008), lixiviados considerados mais “jovens”, costumam apresentar elevada relação DBO/DQO e elevadas concentrações de AVT, sendo então passíveis de serem tratados em reatores biológicos.

O tratamento de efluente se torna completamente diferente quando estão presentes poluentes orgânicos tóxicos e refratários (resistentes e prejudiciais ao tratamento biológico). Uma possibilidade interessante é a utilização de um processo de acoplamento: o tratamento de oxidação parcial. O objetivo é o de diminuir a toxicidade e para aumentar a biodegradabilidade do efluente antes do tratamento biológico (KAPALKA, FOTI e COMNINELLIS, 2008).

Como pode ser verificado na Tabela 33, de acordo os valores medidos de DQO e DBO, a biodegradabilidade representada pela relação DBO/DQO foi incrementada com a aplicação do processo eletrolítico. Os valores da relação DBO<sub>5</sub>/DQO aumentaram de uma média 0,09 para 0,275, o que sugere que houve uma transformação de componentes orgânicos

recalcitrantes em outros produtos mais facilmente degradáveis, o que aumentaria a chance de se atingir boas eficiências quando utilizando processo biológico.

**Tabela 33** – Biodegradabilidade do afluente e efluente do ensaio eletroquímico atestando aumento na relação DBO5/DQO

Lixiviado Bruto			Lixiviado Eletro-oxidado		
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	DBO (mg L <sup>-1</sup> )	DBO <sub>5</sub> /DQO	DQO (mg L <sup>-1</sup> )	DBO (mg L <sup>-1</sup> )	DBO <sub>5</sub> /DQO
3965	345	0,087	525	149	0,284
4010	360	0,090	520	137	0,263
3950	372	0,094	510	141	0,276

### 5.1.2.2 Eficiência de corrente média e consumo energético molar

Entre as variáveis que são geralmente modificados em processos de oxidação eletroquímica, a densidade de corrente (intensidade por unidade de área de eletrodo) pode ser o termo mais frequentemente referido, porque ele controla a velocidade de reação. Deve ser realçado que um aumento na densidade de corrente não resulta necessariamente num aumento da eficiência de oxidação, ou da taxa de oxidação e que para um determinado material do anodo, o efeito da densidade de corrente sobre a eficácia do tratamento depende das características do efluente a ser tratada. No entanto, a utilização de maiores densidades de corrente geralmente resulta em elevados custos de exploração, devido ao aumento do consumo de energia (Anglada, Urtiaga e Ortiz, 2009a).

Para avaliar melhor o efeito da densidade de corrente nas eletrólises de lixiviado de aterro sanitário, calculou-se a eficiência instantânea de corrente ( $\Phi_{inst}^e$ ) ao longo do processo para as duas densidades de corrente utilizadas, segundo a equação 12, transcrita da subseção 3.4.4.

$$\Phi_{inst}^e = \left( \frac{FV_R}{8I} \right) \frac{d DQO}{dt} \approx \left( \frac{FV_R}{8I} \right) \frac{DQO_t - DQO_{t+\Delta t}}{\Delta t} \quad \text{Equação 12}$$

E para cálculo do consumo energético molar na remoção de DQO, foi utilizada a fórmula também já citada na mesma subseção 3.4.4 (Equação 13) e os resultados estão dispostos na Tabela 34:

$$\omega_m = \frac{4 F U_{cel}}{3,6 * 10^6 \Phi_{med}^e} \quad \text{Equação 13}$$

Quanto menor o consumo mais eficiente o processo, conseqüentemente quanto maior a corrente média ( $\Phi_m$ ) melhor para a remoção, visto que proporcionaria um consumo menor de energia. Para que fossem obtidos os valores de consumo médio em cada condição estudada foram excluídos os ensaios com carga total diferentes de 48 A h L<sup>-1</sup>.

**Tabela 34** – Cálculos de consumo médio energético e eficiência de corrente média em cada ensaio e em cada condição.

Ensaio	$\Delta DQO$ (g dm <sup>-3</sup> )	$U_{cel}$ (médio) (V)	$\Phi_{médio}$	$\omega_m$ (kWh mol <sup>-1</sup> )	Condições	$\omega_m$ (Condição) (kWh mol <sup>-1</sup> )
L1	1,525	6,665	0,239	2,983		-
L2	3,596	6,881	0,141	5,225	A	5,293
L3	3,570	7,008	0,140	5,360		
L4	2,230	8,890	0,700	1,361		-
L5	3,440	8,295	0,540	1,646	B	1,666
L6	3,490	8,437	0,548	1,650		
L7	3,440	8,574	0,540	1,701	C	2,509
L8	2,515	9,124	0,395	2,477		
L9	2,470	9,197	0,388	2,542	D	3,414
L10	2,605	4,990	0,157	3,401		
L11	2,620	5,057	0,158	3,427	D	0,995
L12	2,580	5,761	0,623	0,991		
L13	2,580	5,802	0,623	0,998	E	1,551
L14	1,840	6,428	0,444	1,551		

Analisando os resultados é possível perceber que os valores de corrente média para cada ensaio variam consideravelmente e conseqüentemente, há variação também nos valores de consumo. Os ensaios utilizando DSA e lixiviado bruto apresentaram valores mais altos de eficiência média corrente ( $\Phi_m$ ) superiores ao de DDB.

## 5.2 Lodos ativados: operação em batelada

Os lodos utilizados como inóculos nos reatores foram coletados de dois lugares distintos, sendo que com o primeiro material foram realizados dois ensaios e com o segundo, outros três ensaios.

A necessidade em se inocular duas vezes ocorreu por erro operacional, durante a terceira repetição de operação, com o primeiro lodo coletado, sendo os dados referentes às análises durante a terceira batelada (operação) descartados; e então, mais três operações foram realizadas, com o novo lodo, para que fosse possível afirmar que as análises utilizando inóculo diferente são confiáveis devido à repetibilidade encontrada.

O primeiro local tratava-se de uma estação de tratamento de esgoto sanitário que não recebe lixiviado em seu afluente. O segundo foi em uma empresa que possui um tratamento de esgoto separadamente ao seu processo industrial. Ambos os materiais foram caracterizados quanto à diversidade microbiológica e análise de sólidos que comprovaram a possibilidade de sua utilização no sistema proposto na pesquisa. Cabe ressaltar, que não houve meio de se coletar no primeiro local, pois este estava em reforma na estação de tratamento de esgoto na data.

Os valores de pH foram ajustados para valores sempre próximos de 7 com adição de uma solução de bicarbonato de sódio ao longo dos 21 dias de batelada. O oxigênio dissolvido e a temperatura foram monitorados diariamente com a utilização do aparelho YSI modelo 5100. Este equipamento foi calibrado utilizando o método de Winkler.

Na Tabela 35 encontram-se listadas as composições em volume dos reatores operados em sistema de lodos ativados em fluxo descontínuo.

Tabela 35 – Condições de operação do processo biológico proposto, com as diferentes proporções volumétricas para cada reator.

<b>Reator</b>	<b>Composição volumétrica</b>
R1	9,000 L - Esgoto sanitário
R2	0,225 L - Lixiviado eletro-oxidado 8,775L -Esgoto sanitário
R3	0,450 L - Lixiviado eletro-oxidado 8,550 L -Esgoto sanitário
R4	0,450 L - Lixiviado bruto 8,550 L -Esgoto sanitário

Nas subseções, a seguir, estão apresentados: a escolha do efluente que foi utilizado no sistema de lodos ativados e o monitoramento das análises físicas, químicas e biológicas do sistema de tratamento biológico em questão.

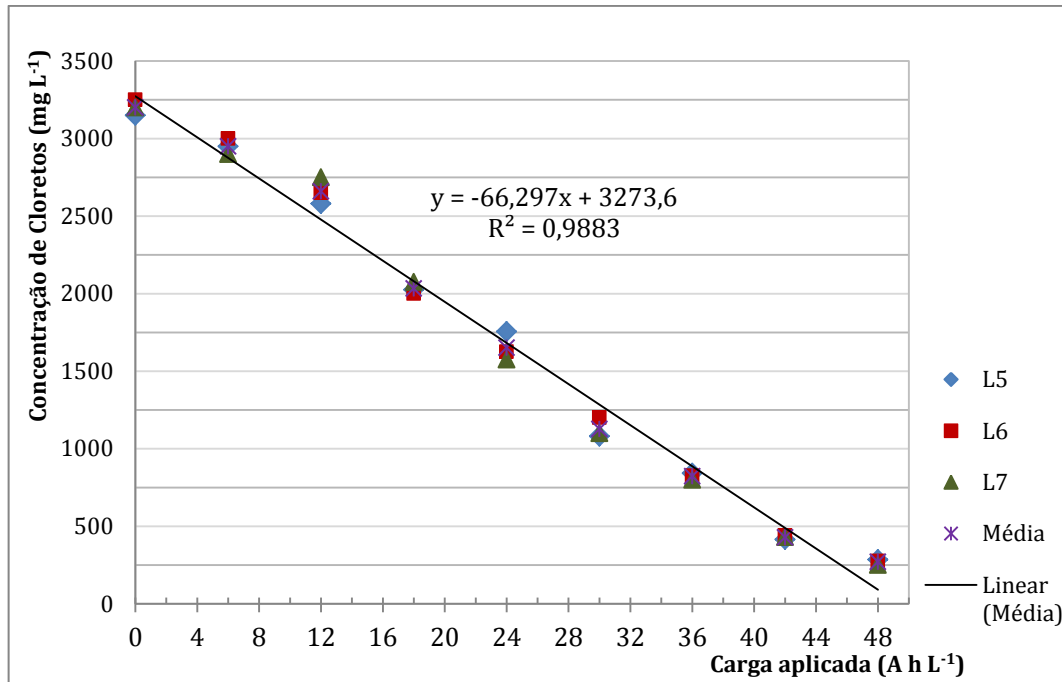
### **5.2.1 Escolha do efluente eletro-oxidado (EO) utilizado nos ensaios de tratabilidade em sistema de lodos ativados operado em batelada**

Na eletro-oxidação ocorreu geração de cloro livre, que não é desejável no processo de tratamento biológico uma vez que levaria a uma seleção ou inativação de microrganismos utilizados na degradação biológica do efluente, por este motivo, o ideal é que o cloro seja retirado antes de adicionar o efluente no sistema de tratamento de lodos ativados. Dentre os dois eletrodos testados, como se esperava, os ensaios que foram realizados com DSA apresentaram uma maior produção de cloro livre quando comparado ao DDB, o que aumentaria os insumos com a descloração, conseqüentemente.

Mesmo com o cuidado de se escolher um efluente eletro-oxidado sem grandes concentrações de cloro livre ativo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{OCl}^-$ ), havia um residual de cloro (principalmente na espécie  $\text{HOCl}$ , pois o efluente apresentava pH entre 8 e 9), então foi realizada a descloração completa com tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), para que não houvesse riscos de prejuízo ao funcionamento dos reatores biológicos.

Na Figura 37, está apresentada a curva de decaimento da concentração de cloretos na condição eletroquímica utilizando o anodo DDB, com densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  e carga total aplicada igual a  $48 \text{ A h L}^{-1}$ . Tal decaimento apresentou ótima linearidade e reprodutibilidade entre os ensaios realizados na mesma condição.





**Figura 37** – Representação gráfica da redução da concentração de cloretos na condição eletroquímica escolhida para combinar com o processo de lodos ativados.

### 5.2.2 Monitoramento das análises físico-químicas dos reatores de lodos ativados

O metabolismo bacteriano é realizado em decorrência da remoção de substrato fazendo com que quanto mais alimento for processado, maior a taxa de crescimento. A concentração do substrato é representada por parâmetros como: DBO, DQO e COT, e a biodegradabilidade do substrato pode ser expressa de diversas formas, sendo que a mais utilizada é a relação  $DBO_5/DQO$  (MORAIS, 2005). Desta forma, estes foram os principais parâmetros analisados.

A operação do sistema de lodos ativados, em bateladas de 21 dias, resultou em valores consideráveis de remoção de DQO bruta (não filtrada) e COT, como pode ser observado nas tabelas a seguir (Tabela 36 e Tabela 37, respectivamente). Os valores de decaimento de COT atingiram a ordem de 56, 52, 47 e 37% para os reatores R1, R2, R3 e R4, respectivamente; o comportamento de cada reator está representado na Figura 40.

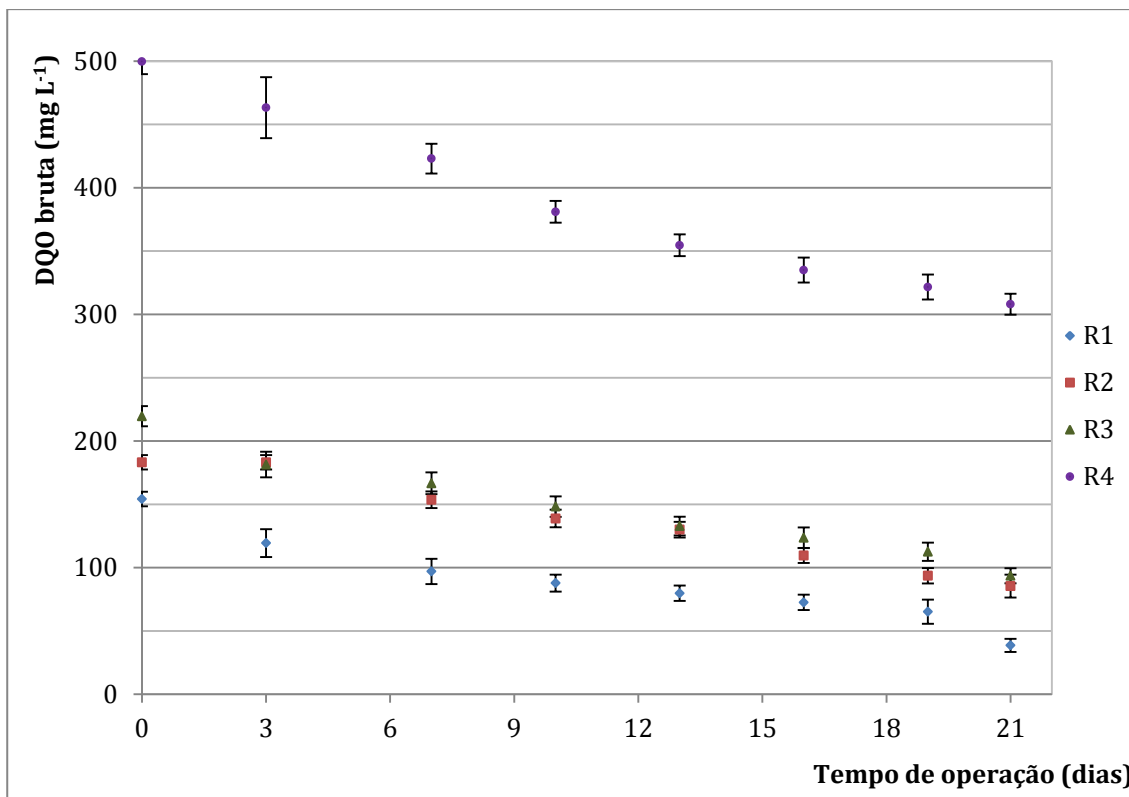
Apesar de haver um decaimento na remoção de DQO em relação ao controle, vale ressaltar que a remoção obtida no reator controle (esgoto sanitário) não foi correspondente ao esperado, atingindo um valor médio de 75% apenas. No reator (R2) com 2,5% de efluente eletro-oxidado foram removidas aproximadamente de 64%, no reator com 5% de efluente

eletro-oxidado (R3) foram removidas por volta de 57% e finalmente, no reator operado com 5% de lixiviado bruto (R4) houve uma remoção de menos de 40%.

Por outro lado, como se esperava de um sistema de lodos ativados, a remoção de DBO foi elevada no reator operado com esgoto bruto puro, com eficiência de aproximadamente 91% foi atingida. Nos reatores R2, R3 e R4, foram obtidas remoções de 87, 64 e 24%, respectivamente. Os valores médios para as quatro condições estão apresentados na Tabela 38, bem com seu valor de remoção supracitado. A biodegradabilidade dos efluentes e dos afluentes ao sistema biológico está apresentada na Tabela 39.

Os resultados obtidos quanto à remoção de matéria orgânica do sistema de lodos ativados indicam boa eficiência dos reatores em batelada, mas reforçam o fato de que a inserção de lixiviados em 5% do volume a ser tratado é excessiva e prejudicial ao funcionamento do tratamento biológico proposto.

Os resultados de DQO bruta foram apresentados em gráficos com desvio padrão, na Figura 38, e em seguida em valores relativos (de 0 a 1) na Figura 39, para melhor visualização de seu comportamento em termos de remoção (não em valores brutos).



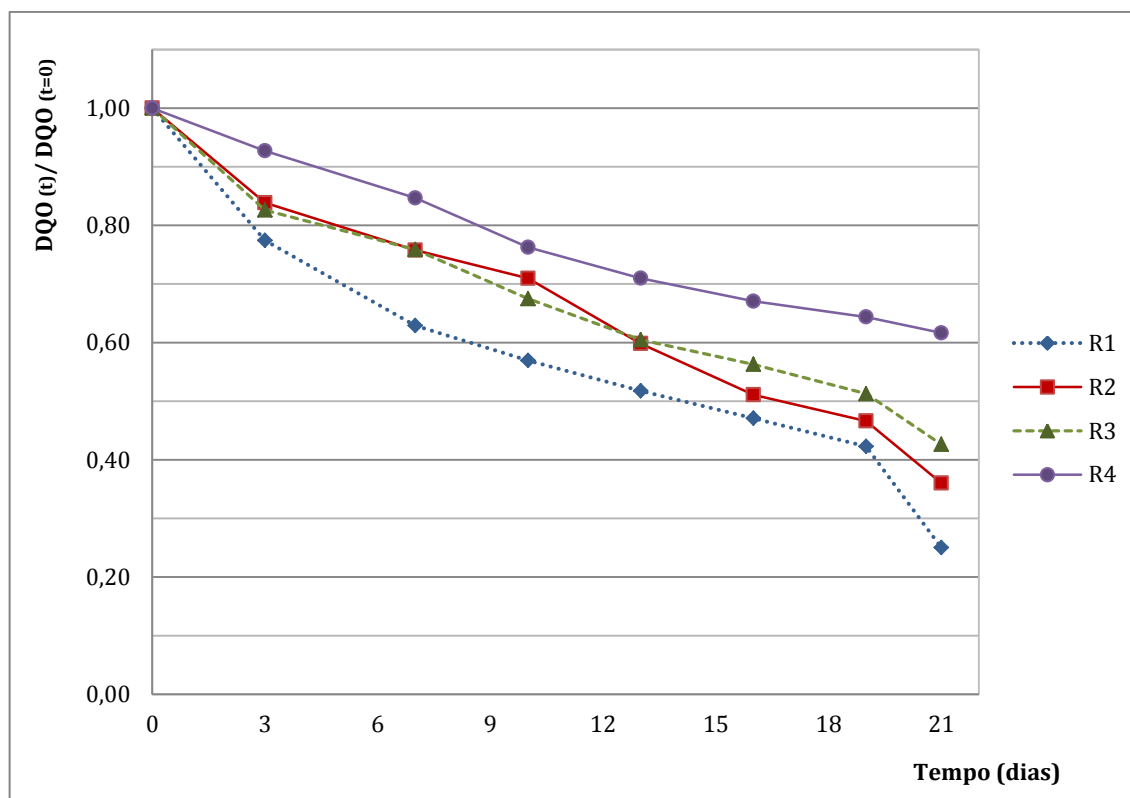
**Figura 38** – Representação gráfica do decaimento do DQO ao longo do ensaio de lodos ativados.

Tabela 36– Decaimento de DQO observado ao longo da operação dos lodos ativados

Reator	Tempo de ensaio do reator de lodos ativados (dias)								Remoção final (%)
	0	3	7	10	13	16	19	21	
Valores de DQO bruta (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )									
<b>R1</b>	152	125	110	88	83	79	61	37	76
	145	134	91	98	87	75	52	31	79
	157	114	98	80	71	64	74	44	72
	159	105	84	84	77	69	75	38	76
	158	119	102	89	81	76	64	43	73
Média R1	154,20	119,40	97,00	87,80	79,80	72,60	65,20	38,60	75
<b>Desvio padrão R1</b>	5,805	10,968	10,000	6,723	6,099	6,025	9,576	5,225	2,7
<b>R2</b>	175	148	139	126	112	85	75	59	66
	180	146	131	132	103	91	77	62	66
	185	155	149	138	117	101	96	71	62
	189	157	134	122	112	94	89	65	66
	187	162	141	132	104	97	90	73	61
Média R2	183,20	153,60	138,80	130,00	109,60	93,60	85,40	66,00	64
<b>Desvio padrão R2</b>	5,675	6,580	6,943	6,164	5,941	6,066	9,017	5,916	2,5
<b>R3</b>	215	169	156	138	129	115	104	93	57
	223	172	160	141	126	118	106	88	61
	219	187	168	153	134	126	120	95	57
	210	191	172	155	145	136	115	89	58
	231	188	177	154	130	123	118	103	55
Média R3	219,60	181,40	166,60	148,20	132,80	123,60	112,60	93,60	57
<b>Desvio padrão R3</b>	7,987	10,114	8,591	8,044	7,396	8,142	7,197	5,983	1,9
<b>R4</b>	487	440	414	377	356	323	311	314	36
	491	434	409	368	341	326	312	298	39
	505	478	423	389	364	339	323	318	37
	506	481	432	387	353	342	330	308	39
	509	483	437	384	359	345	332	302	41
Média R4	499,60	463,20	423,00	381,00	354,60	335,00	321,60	308,00	38
<b>Desvio padrão R4</b>	9,889	24,077	11,769	8,573	8,620	9,874	9,813	8,246	2,0

Tabela 37– COT ao longo da operação do sistema de lodos ativados

Reator	Tempo de ensaio do reator de lodos ativados (dias)								Remoção final (%)
	0	3	7	10	13	16	19	21	
	<b>Valores de COT (mg L<sup>-1</sup>)</b>								
	85	76	71	67	62	58	51	37	57
	83	79	74	68	64	60	53	36	57
<b>R1</b>	87	77	73	68	61	58	55	38	56
	84	78	71	67	62	59	56	36	57
	88	75	70	68	63	58	55	39	56
Média R1	85,40	77,00	71,80	67,60	62,40	58,60	54,00	37,20	56
<b>Desvio padrão R1</b>	2,074	1,581	1,643	0,548	1,140	0,894	2,000	1,304	0,5
	115	103	94	85	73	67	56	55	52
	119	108	97	86	75	69	58	56	53
<b>R2</b>	116	105	98	84	77	71	59	55	53
	115	100	97	85	76	70	62	53	54
	118	107	98	86	78	71	58	56	53
Média R2	116,60	104,60	96,80	85,20	75,80	69,60	58,60	55,00	53
<b>Desvio padrão R2</b>	1,817	3,209	1,643	0,837	1,924	1,673	2,191	1,225	0,7
	123	109	101	96	89	83	75	65	47
	124	108	99	94	91	85	75	64	48
<b>R3</b>	126	109	101	96	92	86	75	65	48
	125	105	100	97	94	85	78	66	47
	131	114	107	101	97	88	79	69	47
Média R3	125,80	109,00	101,60	96,80	92,60	85,40	76,40	65,80	48
<b>Desvio padrão R3</b>	3,114	3,240	3,130	2,588	3,050	1,817	1,949	1,924	0,6
	145	129	122	116	109	102	97	92	37
	148	132	124	118	107	104	98	94	37
<b>R4</b>	155	135	123	119	110	102	100	98	37
	147	138	129	120	114	100	96	93	37
	158	135	124	117	110	104	101	97	39
Média R4	150,60	133,80	124,40	118,00	110,00	102,40	98,40	94,80	37
<b>Desvio padrão R4</b>	5,595	3,421	2,702	1,581	2,550	1,673	2,074	2,588	0,9



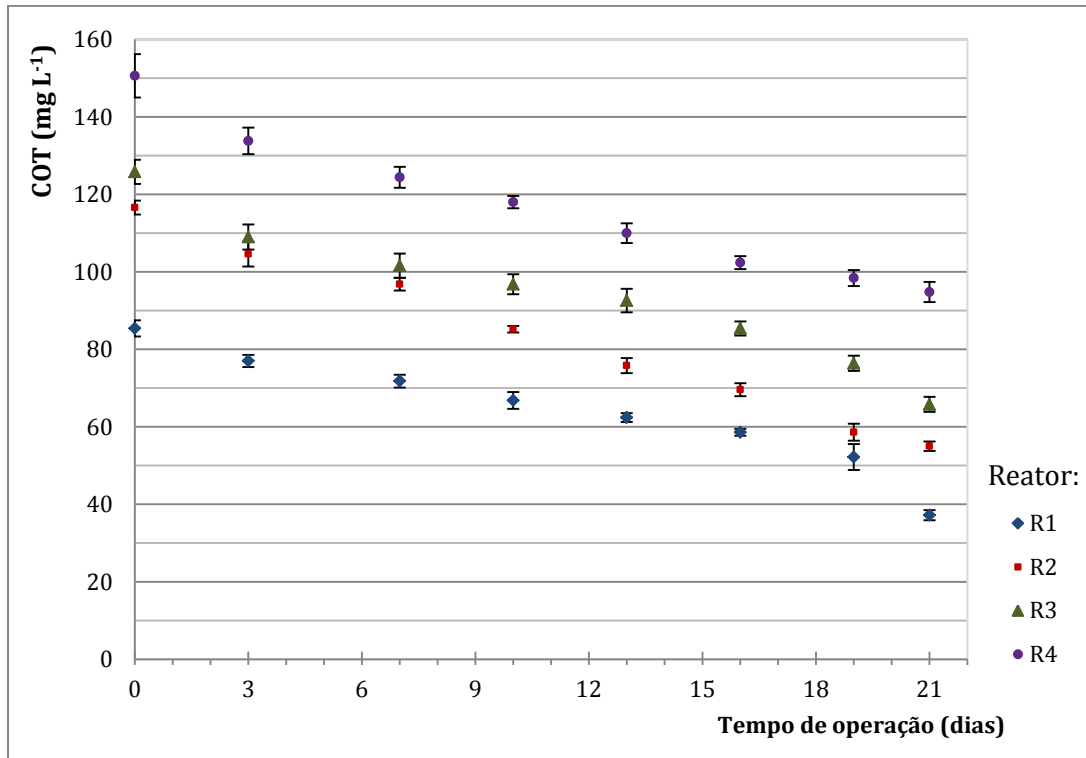
**Figura 39** – Representação do decaimento da DQO relativa ao longo do ensaio de lodos ativados.

**Tabela 38** – Valores médios de DBO nos afluentes e efluentes aos ensaios de lodos ativados

Condição	Afluente	Efluente	Remoção (%)
R1	135	12	91
R2	142	19	87
R3	160	58	64
R4	176	133	24

**Tabela 39** – Relação de biodegradabilidade calculada a partir de valores médios de DBO e DQO nos afluentes e efluentes aos ensaios de lodos ativados

Condição	DBO (mg L <sup>-1</sup> )		DQO (mg L <sup>-1</sup> )		Relação afluente DBO <sub>5</sub> /DQO	Relação efluente DBO <sub>5</sub> /DQO
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente		
R1	135	12	154	39	0,88	0,31
R2	142	19	183	66	0,78	0,29
R3	160	58	220	94	0,73	0,62
R4	176	133	500	308	0,35	0,43



**Figura 40** – Decaimento de carbono orgânico total nos ensaios em sistema de lodos ativados operado em batelada em cada condição (reator) e seu respectivo desvio padrão.

A proposição de Parker, Kinnear e Wahlberg (2001), de que valores de IVL maiores que 200 mL g<sup>-1</sup> indicam frequência de aparecimento de filamentos variando de muito comuns a abundante, não esteve presente nos experimentos e confirma que não houve intumescimento do lodo no processo. Os valores de IVL estão apresentados na Tabela 40, a seguir. Como pode ser percebido, nos quadros destacados em vermelho, na., a perda de lodo foi menor para o primeiro lodo utilizado, o que poderia justificar a melhor qualidade, ou melhor, aderência à utilização proposta.

Como pode ser percebido, nos quadros destacados em vermelho, na tabela, estão os valores de perda de lodo; a perda foi menor para o primeiro lodo utilizado, o que poderia justificar a melhor qualidade, ou melhor, aderência à utilização proposta.

**Tabela 40** – Valores de IVL calculados no decorrer dos ensaios de lodos ativados em batelada

Reator	Tempo de ensaio (dias)								Perda de lodo (%)
	0	3	7	10	13	16	19	21	
	IVL (mg g <sup>-1</sup> )								
<b>R1</b>	101	98	91	90	94	93	92	90	11
	107	105	100	95	93	94	96	94	12
	104	97	100	97	91	97	91	85	18
	115	110	106	109	107	103	105	91	21
	113	105	94	95	97	93	98	92	19
Média R1	108	103	98,2	97,2	96,4	96	96,4	90,4	16
<b>R2</b>	109	107	98	97	93	94	96	95	13
	113	109	102	97	101	99	101	98	13
	105	100	103	94	96	90	88	85	19
	116	109	110	105	100	98	94	93	20
	107	101	104	106	103	100	95	87	19
Média R2	110	105,2	103,4	99,8	98,6	96,2	94,8	91,6	17
<b>R3</b>	112	110	105	106	101	100	99	97	13
	116	113	110	105	94	103	101	99	15
	108	109	101	102	95	88	86	84	22
	105	101	102	96	93	90	91	80	24
	110	107	112	104	97	92	88	87	21
Média R3	110,2	108	106	102,6	96	94,6	93	89,4	19
<b>R4</b>	104	97	96	100	97	95	95	93	11
	101	94	97	96	93	95	92	89	12
	110	107	97	90	88	86	89	88	20
	106	101	100	96	95	94	88	86	19
	114	108	105	98	96	97	94	91	20
Média R4	107	101,4	99	96	93,8	93,4	91,6	89,4	16

Os valores de fosfato total estão apresentados na Tabela 41, houve uma redução em ao longo dos ensaios, com remoção de 36 e 24%, no R1 e no R4 respectivamente. Pode ser observado que não foi realizada a análise nas cinco repetições, distintamente de outros parâmetros, este foi mensurado apenas nos ensaios relativos ao segundo lodo utilizado como inóculo no sistema.

**Tabela 41** – Valores de fosfato ao longo dos ensaios realizados no sistema de lodos ativados.

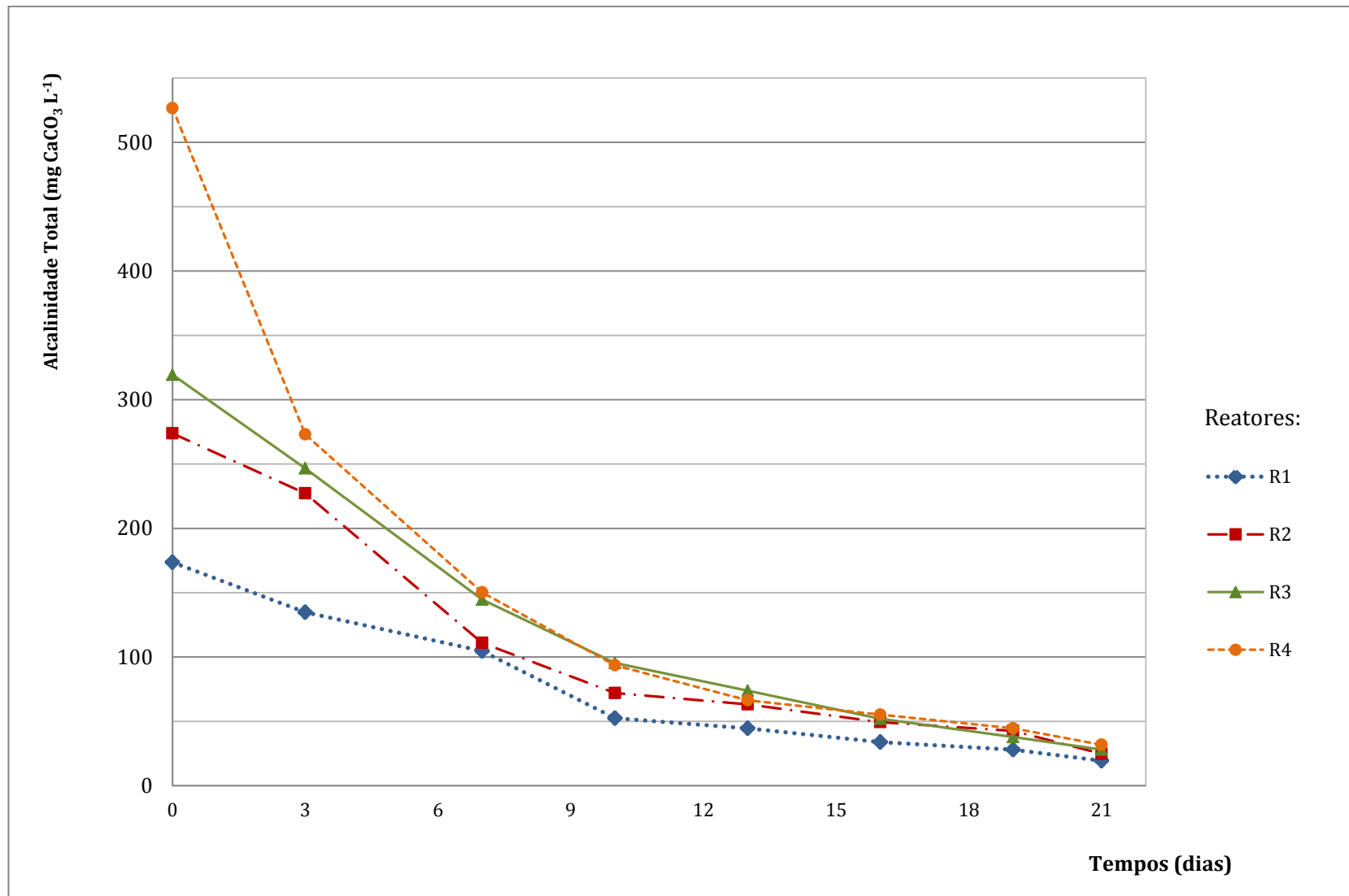
Reatores	Tempo de ensaio do reator de lodos ativados (dias)				Remoção (%)
	0	7	13	21	
Fosfato Total ( $mg\ P - PO_4^{3-}\ L^{-1}$ )					
<b>R1</b>	18	21	16	10	44
	21	17	15	13	38
	19	20	17	14	26
Média R1	19,33	19,33	16,00	12,33	36
<b>Desvio padrão R1</b>	1,528	2,082	1,000	2,082	9
<b>R2</b>	16	15	14	11	31
	18	17	15	13	28
	15	14	14	10	33
Média R2	16,33	15,33	14,33	11,33	31
<b>Desvio padrão R2</b>	1,528	1,528	0,577	1,528	3
<b>R3</b>	14	13	13	10	29
	13	12	11	11	15
	15	14	13	11	27
Média R3	14,00	13,00	12,33	10,67	24
<b>Desvio padrão R3</b>	1,000	1,000	1,155	0,577	7
<b>R4</b>	12	13	12	10	17
	14	14	15	11	21
	15	12	13	10	33
Média R4	13,67	13,00	13,33	10,33	24
<b>Desvio padrão R4</b>	1,528	1,000	1,528	0,577	9

Os valores de alcalinidade total estão apresentados na Tabela 42; houve, como pode ser observado um decaimento ao longo dos ensaios e todos os valores finais para esta análise foram entre 20 e 30 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, o que pode indicar consumo de nitrogênio amoniacal, uma vez que durante a oxidação do íon amônio ocorre considerável consumo de alcalinidade. Segundo Metcalf e Eddy (TCHOBANOGLOUS et al., 2003), 1 mg L<sup>-1</sup> de amônia oxidada consome de 7,14 mg/L de alcalinidade expressa por CaCO<sub>3</sub>. Na Figura 41 podem ser observados os comportamentos de decaimento de alcalinidade em cada reator ( representado pela média entre as 5 operações em uma mesma condição).



**Tabela 42** – Valores de alcalinidade ao longo dos ensaios realizados no sistema de lodos ativados.

Reatores	Tempo de ensaio (dias)							
	0	3	7	10	13	16	19	21
	<b>Alcalinidade Total (mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>)</b>							
<b>R1</b>	166	133	97	46	39	31	24	16
	175	138	105	50	43	34	28	19
	163	126	110	49	41	30	26	18
	180	140	109	56	52	35	32	23
	184	137	102	61	48	39	30	21
Média R1	173,60	134,80	104,60	52,40	44,60	33,80	28,00	19,40
<b>Desvio padrão R1</b>	8,961	5,541	5,320	6,025	5,320	3,564	3,162	2,702
<b>R2</b>	269	218	111	78	65	44	38	25
	278	226	117	69	59	48	41	29
	281	233	103	72	63	51	43	27
	266	231	109	75	67	55	47	22
	275	228	115	66	62	49	44	21
Média R2	273,80	227,20	111,00	72,00	63,20	49,40	42,60	24,80
<b>Desvio padrão R2</b>	6,221	5,805	5,477	4,743	3,033	4,037	3,362	3,347
<b>R3</b>	324	237	138	99	71	57	40	32
	319	244	150	92	78	51	31	30
	316	252	145	89	73	50	35	27
	310	249	149	95	80	46	38	22
	328	251	141	102	67	56	45	29
Média R3	319,40	246,60	144,60	95,40	73,80	52,00	37,80	28,00
<b>Desvio padrão R3</b>	6,986	6,189	5,128	5,225	5,263	4,528	5,263	3,808
<b>R4</b>	515	281	145	89	67	60	45	26
	531	269	153	97	64	55	40	35
	534	274	147	92	68	58	48	29
	524	268	151	96	62	52	49	37
	529	273	155	94	71	51	41	32
Média R4	526,60	273,00	150,20	93,60	66,40	55,20	44,60	31,80
<b>Desvio padrão R4</b>	7,436	5,148	4,147	3,209	3,507	3,834	4,037	4,438



**Figura 41** – Decaimento da alcalinidade nos reatores de lodos ativados em fluxo descontínuo (batelada).

Foram determinadas as concentrações de nitrogênio total Kjeldal, nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato. Os valores de nitrogênio amoniacal e total estão apresentados na Tabela 43 e como apresentaram valores baixos, em algumas etapas não foi possível detectá-los. Ainda quanto à remoção de nitrogênio total Kjeldal e de nitrogênio amoniacal total, houve decréscimos nos valores em todos os reatores, quando atingiu-se níveis não mensuráveis pela digestão realizada em sua análise, significa que sua medição foi igual ao branco.

O nitrato e o nitrito foram determinados utilizando-se a metodologia de injeção de fluxo (APHA, 2005) e os resultados das análises encontram-se apresentados na Tabela 44. Ressalta-se que as metodologias colorimétricas utilizadas na determinação de nitrito e de nitrato estão sujeitas a limitações e interferências, uma vez que a cor presente nas amostras pode ter causado interferências significativas nessas análises, principalmente nos ensaios em que foi utilizado lixiviado bruto.

É possível perceber que os valores de nitrato decrescem, evidenciando uma desnitrificação do sistema, enquanto os valores de nitrito aumentam, atingem um valor máximo e voltam a decrescer. Pode-se sugerir que o aumento (acúmulo no sistema) de nitrito seria prejudicial ao funcionamento adequado do tratamento.

Nos ensaios foi realizada análise de série de sólidos; foram monitorados sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis e os valores das análises são apresentados na Tabela 45 e na Figura 42. Percebe-se que há diminuição de sólidos em todos os reatores nos 21 dias de monitoramento, o que indicaria perda de biomassa (lodo) e, portanto, pode ser uma das causas da dificuldade de estabilização do sistema utilizado.

Os valores de cloretos estão apresentados na Tabela 44. Não houve variação expressiva em seus valores nos três momentos analisados, o que sugere que tal composto não interfere no processo biológico.

**Tabela 43** – Valores de nitrogênio amoniacal e NTK ao longo dos ensaios realizados no sistema de lodos ativados.

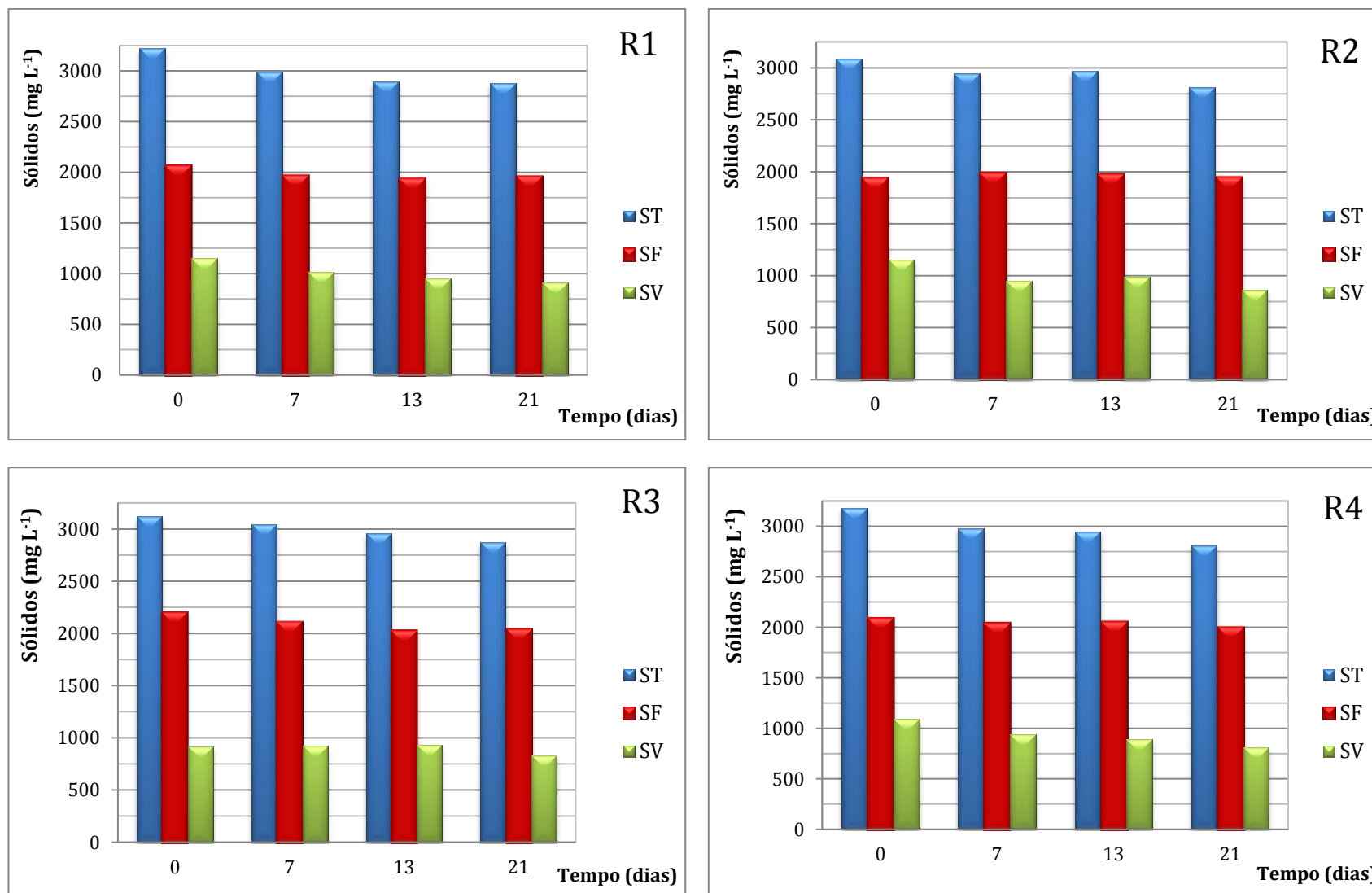
Reatores	Tempo de ensaio do reator de lodos ativados (dias)																							
	0				7				13				21											
	Nitrogênio Amoniacal Total (mg N-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )				NTK (mg L <sup>-1</sup> )																			
<b>R1</b>	34	16	12	ND	46	26	17	11	52	23	14	ND	44	27	18	10	47	30	15	ND	52	28	16	ND
	36	15	11	ND	52	23	14	ND	44	27	18	10	47	30	15	ND	52	28	16	ND				
	31	17	13	ND	44	27	18	10	47	30	15	ND	52	28	16	ND	52	28	16	ND				
	39	19	12	ND	47	30	15	ND	52	28	16	ND	52	28	16	ND	52	28	16	ND				
	38	21	11	ND	52	28	16	ND	52	28	16	ND	52	28	16	ND	52	28	16	ND				
Média R1	35,60	17,60	11,80	-	48,20	26,80	16,00	-	48,20	26,80	16,00	-	48,20	26,80	16,00	-	48,20	26,80	16,00	-				
<b>R2</b>	23	15	ND	ND	30	20	13	ND	25	19	13	ND	27	24	11	ND	29	22	ND	ND	32	21	12	ND
	20	14	11	ND	25	19	13	ND	27	24	11	ND	29	22	ND	ND	32	21	12	ND				
	19	12	ND	ND	27	24	11	ND	29	22	ND	ND	32	21	12	ND	32	21	12	ND				
	22	14	ND	ND	29	22	ND	ND	32	21	12	ND	32	21	12	ND	32	21	12	ND				
	24	13	ND	ND	32	21	12	ND	32	21	12	ND	32	21	12	ND	32	21	12	ND				
Média R2	21,60	13,60	11,00	-	28,60	21,20	12,25	-	28,60	21,20	12,25	-	28,60	21,20	12,25	-	28,60	21,20	12,25	-				
<b>R3</b>	21	14	13	ND	33	21	14	10	38	22	13	ND	30	17	13	9	31	17	12	ND	29	19	14	ND
	17	15	11	ND	38	22	13	ND	30	17	13	9	31	17	12	ND	29	19	14	ND				
	16	12	ND	10	30	17	13	9	31	17	12	ND	29	19	14	ND	29	19	14	ND				
	20	13	10	11	31	17	12	ND	29	19	14	ND	29	19	14	ND	29	19	14	ND				
	18	14	11	ND	29	19	14	ND	29	19	14	ND	29	19	14	ND	29	19	14	ND				
Média R3	18,40	13,60	11,25	-	32,20	19,20	13,20	-	32,20	19,20	13,20	-	32,20	19,20	13,20	-	32,20	19,20	13,20	-				
<b>R4</b>	113	104	89	82	163	128	139	98	159	131	136	112	150	122	126	104	153	134	132	108	149	126	130	99
	121	96	93	85	159	131	136	112	150	122	126	104	153	134	132	108	149	126	130	99				
	106	101	94	78	150	122	126	104	153	134	132	108	149	126	130	99	149	126	130	99				
	128	94	97	87	153	134	132	108	149	126	130	99	149	126	130	99	149	126	130	99				
	118	103	95	89	149	126	130	99	149	126	130	99	149	126	130	99	149	126	130	99				
Média R4	117,20	99,60	93,60	84,20	154,80	128,20	132,60	104,20	154,80	128,20	132,60	104,20	154,80	128,20	132,60	104,20	154,80	128,20	132,60	104,20				

**Tabela 44** – Valores de cloretos, nitrito e nitrato ao longo dos ensaios realizados no sistema de lodos ativados.

Reatores	Tempo de ensaio do reator de lodos ativados (dias)								
	0	10	21	0	10	21	0	10	21
	Cloretos (mg L <sup>-1</sup> )			Nitrito (mg L <sup>-1</sup> )			Nitrato (mg L <sup>-1</sup> )		
<b>R1</b>	84	83	80	2,12	24,56	13,13	22,04	14,86	2,87
	79	78	76	1,87	26,87	12,8	26,73	16,37	3,02
	84	85	78	1,97	30,44	12,98	24,55	15,89	3,06
	85	83	81	1,98	25,78	12,75	23,86	15,32	3,16
	77	75	76	1,85	26,15	13,16	21,68	15,18	3,09
Média R1	81,80	80,80	78,20	1,96	26,76	12,96	23,77	15,52	3,04
<b>Desvio padrão R1</b>	3,564	4,147	2,280	0,108	2,221	0,186	2,046	0,602	0,108
<b>R2</b>	87	85	84	2,19	42,82	5,13	22,45	16,4	3,67
	80	78	75	2,13	40,59	5,02	22,64	16,98	4,06
	89	85	87	2,23	40,23	4,92	22,82	15,77	4,13
	86	83	82	2,16	43,77	5,35	22,51	16,45	3,89
	84	81	83	2,3	40,84	5,45	22,39	17,02	3,68
Média R2	85,20	82,40	82,20	2,20	41,65	5,17	22,56	16,41	3,89
<b>Desvio padrão R2</b>	3,421	2,966	4,438	0,066	1,554	0,222	0,171	0,511	0,211
<b>R3</b>	88	86	87	2,11	53,02	4,14	22,78	18,04	4,06
	94	93	90	2,07	54,76	4,09	22,92	18,11	4,05
	93	90	88	1,95	54,23	4,01	21,99	18,34	4
	92	89	89	2,05	55,98	3,97	23,03	18,65	4,23
	87	84	85	2,12	51,27	4,24	22,82	18,44	4,17
Média R3	90,80	88,40	87,80	2,06	53,85	4,09	22,71	18,32	4,10
<b>Desvio padrão R3</b>	3,114	3,507	1,924	0,068	1,793	0,107	0,413	0,248	0,095
<b>R4</b>	235	234	230	1,56	34,75	3,23	1,45	3,67	0,23
	218	220	219	1,43	33,89	3,77	1,64	4,06	0,32
	221	219	219	1,57	32,34	3,83	1,82	4,13	0,3
	227	226	223	1,39	33,71	3,21	1,51	3,89	0,22
	220	218	218	1,44	32,78	3,47	1,39	3,68	0,26
Média R4	224,20	223,40	221,80	1,48	33,49	3,50	1,56	3,89	0,27
<b>Desvio padrão R4</b>	6,907	6,693	4,970	0,082	0,952	0,291	0,171	0,211	0,043

**Tabela 45** – Valores de sólidos obtidos ao longo dos ensaios com reator de lodos ativados operado em batelada pelo tempo de 21 dias.

Reatores	Tempo de ensaio do reator de lodos ativados (dias)											
	0	7	13	21	0	7	13	21	0	7	13	21
	Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )				Sólidos Fixos (mg L <sup>-1</sup> )				Sólidos Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )			
<b>R1</b>	3240	2940	2870	2830	2015	1945	1985	2000	1225	995	885	830
	3325	2900	2790	2800	2135	1905	1910	1925	1190	995	880	875
	3315	3160	2980	2950	1990	1950	1890	1980	1325	1210	1090	970
	3080	2915	2940	2875	2105	2035	1950	1895	975	880	990	980
	3150	3030	2880	2930	2090	2015	1970	2010	1060	1015	910	920
Média R1	3222	2989	2892	2877	2067	1970	1941	1962	1155	1019	951	915
<b>Desvio padrão R1</b>	106	108	73	64	62	54	40	50	138	119	89	63
<b>R2</b>	3180	2870	3010	2780	1980	2015	1965	1875	1200	855	1045	905
	3020	2835	2965	2775	1870	2010	1980	1945	1150	825	985	830
	3015	2930	3005	2890	1915	1900	2015	2000	1100	1030	990	890
	3155	3050	2980	2870	1895	2035	2040	2010	1260	1015	940	860
	3095	3045	2890	2760	2045	2000	1895	1915	1050	1045	995	845
Média R2	3093	2946	2970	2815	1941	1992	1979	1949	1152	954	991	866
<b>Desvio padrão R2</b>	76	99	48	60	71	53	55	57	82	105	37	31
<b>R3</b>	3240	3200	3020	2960	2030	1985	1930	1970	1210	1215	1090	990
	3120	3240	3050	3015	2280	2170	2080	1895	840	1070	970	1120
	3265	3145	3105	2930	2130	2165	2100	1975	1135	980	1005	955
	3115	3070	2920	2890	2165	2245	2190	2025	950	825	730	865
	3125	3045	2965	2875	2205	2115	2030	2045	920	930	935	830
Média R3	3173	3140	3012	2934	2162	2136	2066	1982	1011	1004	946	952
<b>Desvio padrão R3</b>	73	83	72	56	93	96	96	58	155	147	134	114
<b>R4</b>	3105	2980	2875	2750	2155	2080	2015	1980	950	900	860	770
	3180	2890	3015	2790	2085	2095	2140	2035	1095	795	875	755
	3155	2950	2970	2875	2205	2130	2180	2070	950	820	790	805
	3205	3010	3035	2870	2015	1925	1985	1935	1190	1085	1050	935
	3275	3090	2860	2780	2000	1985	1960	1985	1275	1105	900	795
Média R4	3184	2984	2951	2813	2092	2043	2056	2001	1092	941	895	812
<b>Desvio padrão R4</b>	63	74	80	56	88	85	98	52	144	146	96	72

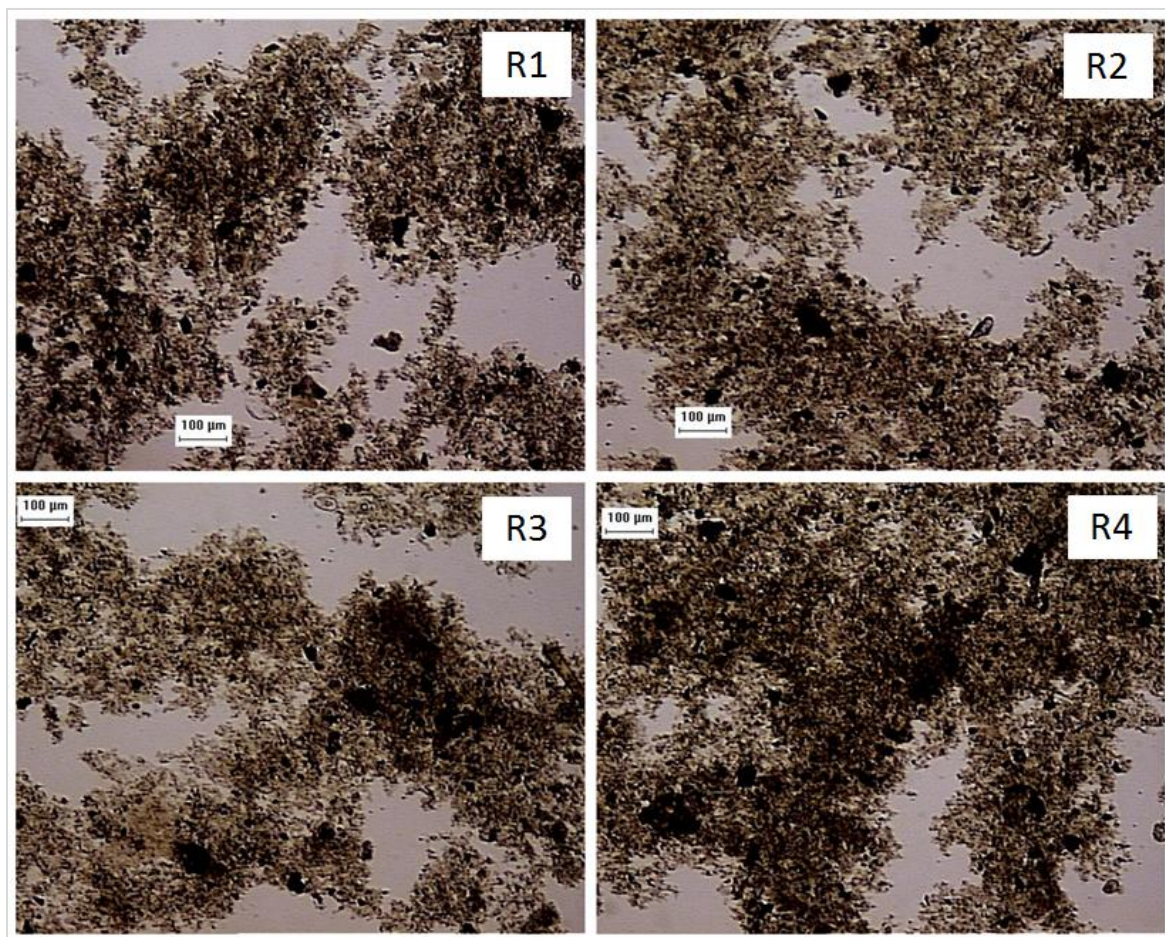


**Figura 42** – Concentrações de sólidos nos reatores R1 (controle), R2 (2,5% lixiviado eletro-oxidado), R3 (5,0% lixiviado eletro-oxidado) e R4 (5,0% lixiviado bruto) ao longo de 21 dias.

### 5.2.3 Monitoramento microbiológico dos reatores de lodos ativados

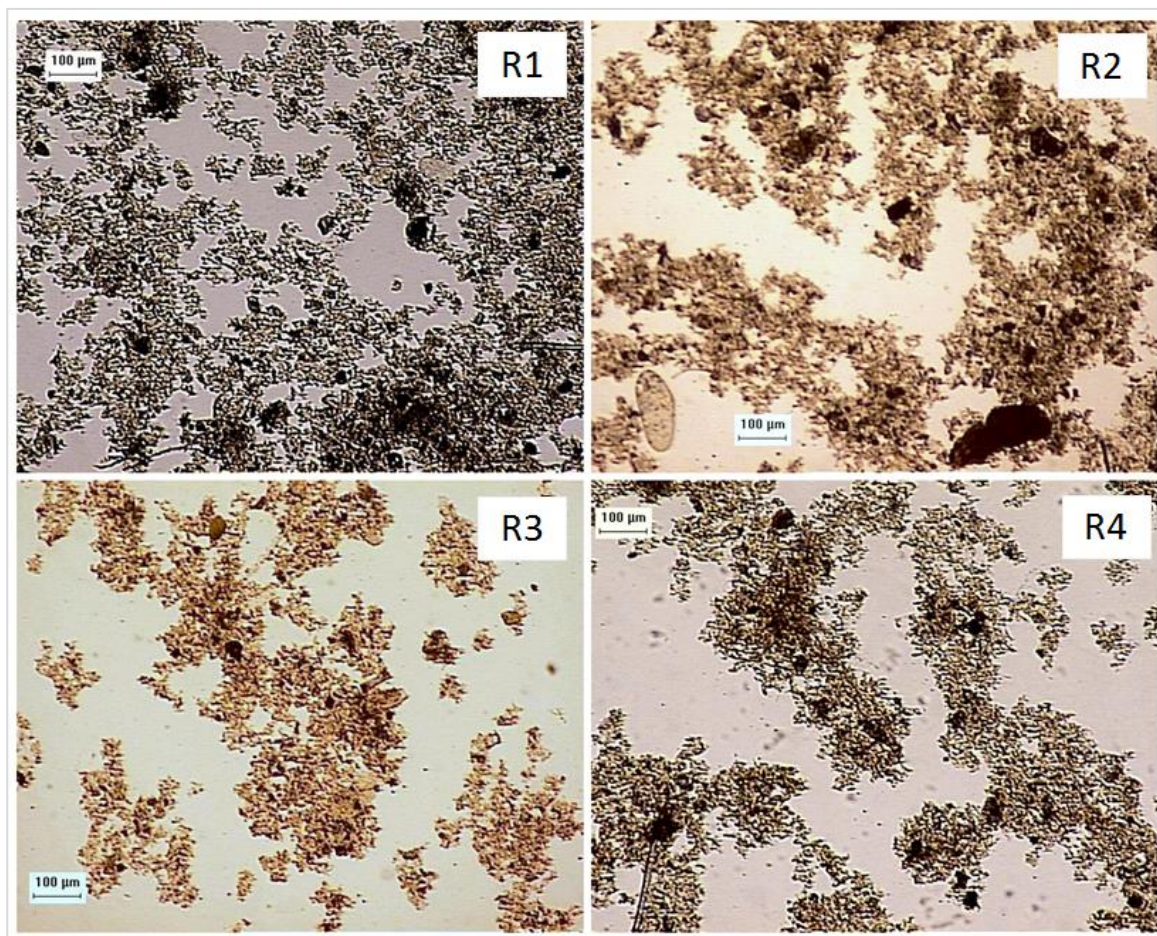
Além do monitoramento físico-químico, foram realizados exames microscópicos de amostras de lodo retiradas de cada ensaio, para cada condição em estudo em diferentes tempos de operação. Uma observação média foi realizada para construção da tabela que apresenta as diferentes morfologias e a quantidade de microrganismos que foram observados (frequência de observação).

As fotografias (Figura 43 e Figura 44) foram realizadas por microscopia nos lodos no primeiro e no último dia de ensaio de uma das cinco repetições. Nas imagens observa-se ainda a boa estrutura dos flocos presentes ainda que sua condição seja piorada no decorrer dos ensaios.



**Figura 43** – Fotos do lodo no 1º dia de inoculação em cada reator de lodos ativados (de R1 a R4), apresentando flocos bem estruturados e com relativa diversidade microbiana (inóculo utilizado nos dois primeiros ensaios biológicos).





**Figura 44** – Fotos do lodo no 21º dia de operação em cada reator de lodos ativados (de R1 a R4), apresentando flocos relativamente estruturados e ainda com diversidade microbiana (registros fotográficos relativos ao segundo ensaio com o sistema de lodos ativados operado em batelada).

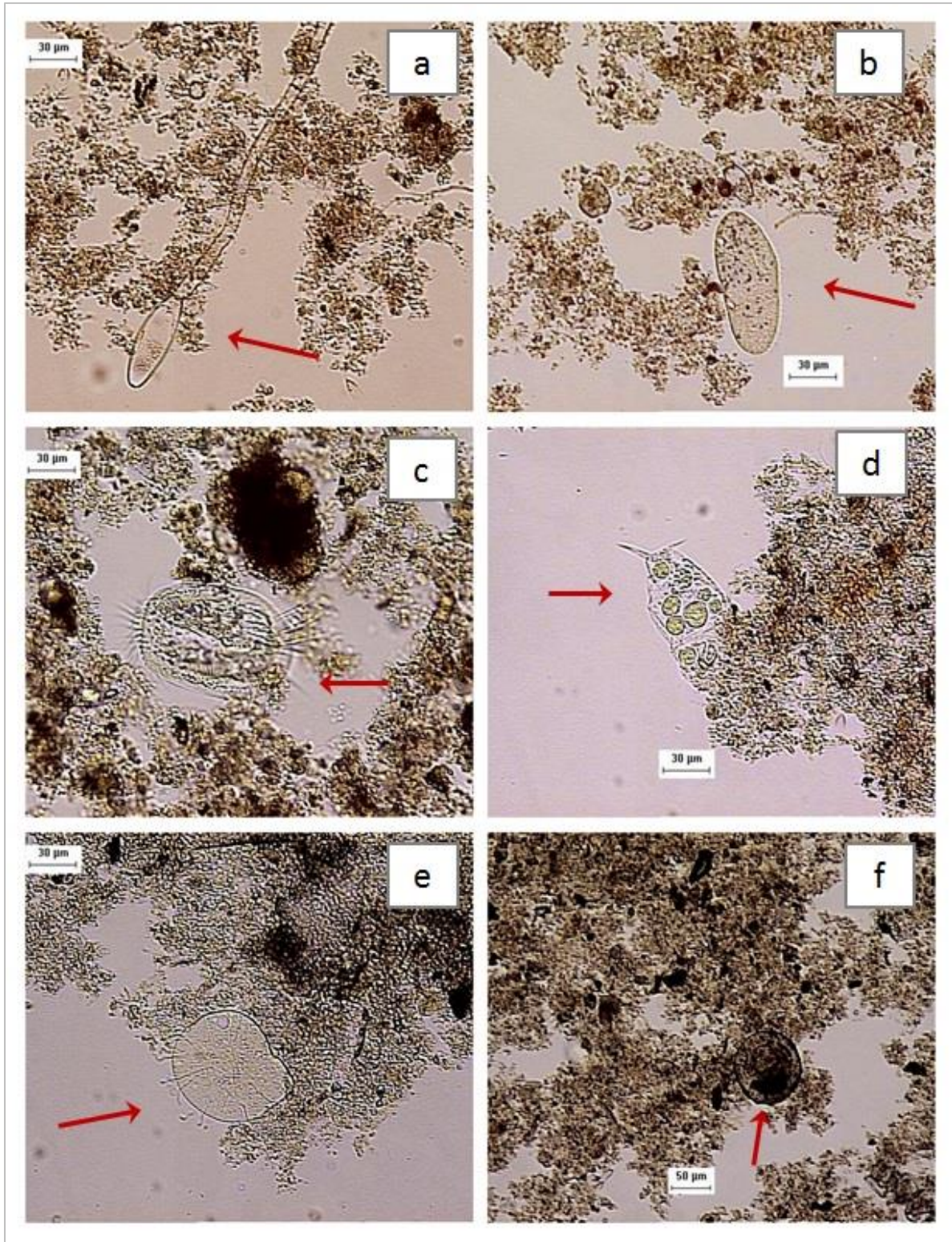
Nas imagens presentes na Figura 45 e na Figura 46, algumas morfologias encontradas nas lâminas examinadas estão destacadas para apresentação da frequência em que tais organismos foram observados.

A correlação positiva entre a classe Sarcodina e o índice volumétrico do lodo (IVL) pode ser explicada pela presença e abundância de amebas e baixos valores de fator de carga e o IVL (MADONI, DAVOLI e CHIERICI, 1993).

Não houve observação de: anelídeos, predominância de filamentos, predominância de flagelados e rizópodes, o que confirmaria que o sistema não é um sistema com má operação. Adicionalmente foi observada a presença de ciliados (livres, coloniais, fixos) e rotíferos.

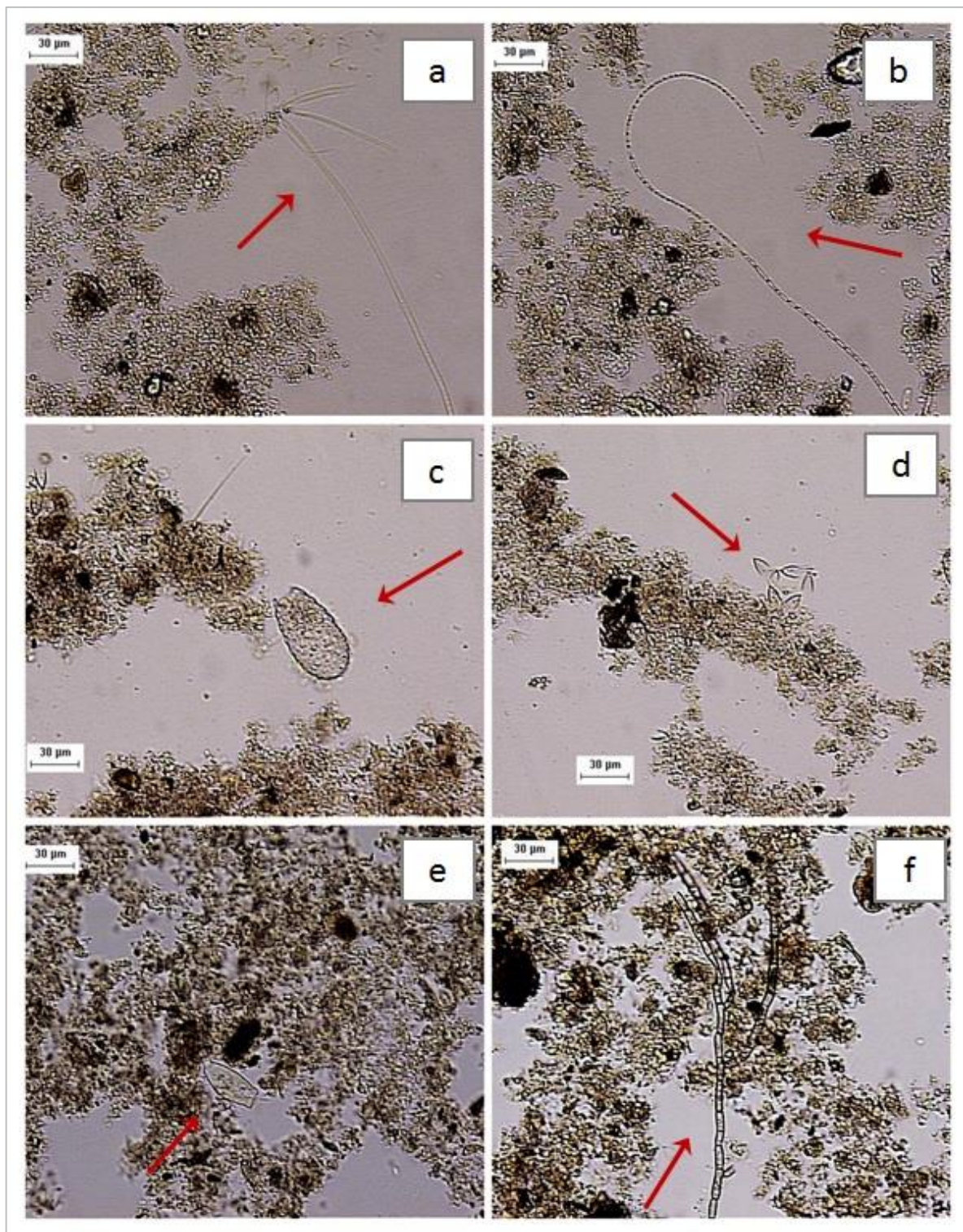
Foram pouco observadas bactérias filamentosas, que seriam prejudiciais à formação dos flocos (intumescimento). Houve relativo aumento na presença de pendunculados e ciliados livre natantes, que pode ser um indício de boa qualidade do efluente. A presença de rotíferos pode ser associada à estabilização do sistema, de acordo com a literatura.





**Figura 45** – Fotografias capturas durante o monitoramento microbiológico em microscópio. Sendo que em destaque estão: (a) esporo de fungo; (b) paramécio –ciliadonatante; (c) protozoário ciliado rastejante; (d) rotífero; (e) suctória – Podophyra fixa; e (f) Arcella - ameba.





**Figura 46** – Fotografias capturas durante o monitoramento microbiológico em microscópio. Amostragem da diversidade da microbiota encontrada, sendo que em destaque estão: (a) bactéria filamentososa; (b) Beggiatoa- bactéria; (c) Euglypha - ameba; (d) ciliado colonial; (e) ciliado fixo; e (f) hifa.

Tabela 46 – Tabela de monitoramento da microbiologia presente nos reatores ao longo da operação de lodos ativados nas diferentes condições

Tempo (dias)	0	5				10				15				21			
Material analisado	Inóculo	R1	R2	R3	R4	R1	R2	R3	R4	R1	R2	R3	R4	R1	R2	R3	R4
Bactérias filamentosas	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Bactérias em suspensão	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Bactérias coloniais (zoogloas)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Bacilos	-	-		-	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
Cocos	+	+	+	-	+	-	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+
Cistos protozoários	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Protozoários ciliados fixos	+	+	+	+	+	+	+	+	++	+	+	++	++	+	+	++	++
Protozoários livre pedunculado	-	-	-	-	-	+	+	+	++	+	++	++	++	+	++	++	++
Protozoários livre natante	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	++	++	+	++	++	++	+
Protozoários flagelados	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
Protozoários rastejantes	-	-	-	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
Nematóide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ameba nua	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	++	++	++	+	+
Tecameba	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	++	+	+	+	++	+
Rotíferos	+	+	+	+	+	+	+	+	+	++	++	+	+	++	++	++	+
Fungos	-	-	-	-	-	+	-	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+

- ausência

+ frequência baixa

++ frequência moderada

+++ frequência alta

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Concernente à caracterização do lixiviado de aterro sanitário efetuada inicialmente, tendo em vista que as concentrações de DQO bruta atingem valores próximos a  $4000 \text{ mg L}^{-1}$  e valores de DBO em torno de  $360 \text{ mg L}^{-1}$ , pode ser obtido um valor médio para a relação DBO/DQO de apenas 0,090 e que de acordo com (RENOU et al., 2008a), pode ser classificado como um lixiviado velho, fato este que é corroborado também pelo valor de pH, próximo a 9,0. Vale ressaltar, que os altos valores de DQO no lixiviado podem indicar que há presença de substâncias de difícil degradação biológica, como por exemplo, as substâncias húmicas.

O material, coletado no aterro municipal de São Carlos, apresentou ainda: (i) altos valores de cores aparente (cerca de  $9000 \text{ mg Pt L}^{-1}$ ) e verdadeira (cerca de  $4000 \text{ mg Pt L}^{-1}$ ); (ii) altas concentrações de cloretos (aproximadamente  $3000 \text{ mg L}^{-1}$ ), o que é confirmado pelos valores de condutividade; (iii) concentrações médias de nitrogênio amoniacal (na ordem de  $700 \text{ mg L}^{-1}$ ). Pode ser observado que apresenta boas condições para aplicação de processos eletro-oxidativos sem necessidade de adição de eletrólitos suporte.

Com o intuito de se estudar a possível oxidação de matéria orgânica recalcitrante por compostos gerados na eletrólise, três efluentes sintéticos foram preparados com concentrações distintas de cloretos (0, 1200 e  $3000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e concentração conhecida de ácidos húmicos ( $3000 \text{ mg L}^{-1}$ ), pois sabe-se da literatura que a eletro-oxidação de cloretos gera compostos de cloro que atuam na oxidação de matéria orgânica, presente nesta solução na forma de ácidos húmicos.

Nos ensaios de eletrólise realizados com os efluentes sintéticos, foram utilizados os eletrodos de diamante dopado com boro (Nb/DDB) e RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (DSA-Cl<sub>2</sub>), com adição de sulfato de sódio como eletrólito suporte e aplicação de carga de  $24 \text{ A h L}^{-1}$ . Obteve-se remoção aproximada de 70% nos valores de DQO e 80% nos valores de COT quando utilizado o efluente sintético com maior concentração de cloretos, o que pode confirmar uma possível influência dos produtos da oxidação de cloretos para aumento da eficiência de remoção de matéria orgânica neste processo.

A fim de se verificar o comportamento de remoção de matéria orgânica presente em lixiviado de aterro sanitário foram realizados os ensaios de eletro-oxidação. Em tais ensaios foram adotados também os anodos de diamante dopado com boro (p-Si/DDB) e RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (DSA-Cl<sub>2</sub>) e aplicação de carga de  $48 \text{ A h L}^{-1}$ . Devido aos valores altos de cloretos e

condutividade, não foi preciso adicionar eletrólito suporte aos ensaios. Vale observar que foram efetuados ensaios em 4 condições para lixiviado bruto e duas condições para o lixiviado alcalinizado e submetido ao processo físico-químico de *air stripping*.

Quanto à remoção de matéria orgânica quando aplicada a eletro-oxidação no lixiviado bruto (sem tratamento prévio), houve 87% de remoção de DQO quando utilizado o anodo DDB com aplicação de densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  e 65% de remoção da DQO quando utilizado o anodo DSA com aplicação também de densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ . Foram obtidos ainda valores de remoção de COT em aproximadamente 70 e 60%, e de COD aproximadamente 61 e 67%, respectivamente.

Comparando valores obtidos para a relação de biodegradabilidade citada em literatura (DBO/DQO), observou-se um aumento de 0,09 considerando o lixiviado bruto para 0,27 considerando o lixiviado efluente à aplicação de eletro-oxidação ao lixiviado bruto utilizando o anodo DDB com aplicação de densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Em caráter de estudo preliminar, foram realizados ensaios de eletro-oxidação com o lixiviado alcalinizado e submetido ao processo físico-químico de *air stripping* com o intuito principal de verificar se valores menores na concentração inicial de nitrogênio amoniacal levariam a um aumento dos valores de remoção de matéria orgânica. Apesar de apresentarem remoções satisfatórias, 70% de remoção de COT com utilização do anodo DDB com aplicação de densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  e 50% de remoção da COT quando utilizado o anodo DSA com aplicação também de densidade de corrente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , percebeu-se que os valores de remoção de nitrogênio amoniacal em ensaios utilizando lixiviado brutos foram muito próximos aos ensaios com o lixiviado alcalinizado e submetido ao processo físico-químico de *air stripping* e maior que 97% em todas as condições aplicadas. Concluiu-se, portanto, que o pré-tratamento neste caso não oferece incremento à remoção e possivelmente torna-se dispensável.

Após a aplicação de eletro-oxidação ao lixiviado bruto, foram analisadas as remoções atingidas e escolhida uma condição como ideal para aplicação em sistema biológico, para tanto o lixiviado eletro-oxidado foi adicionado ao tratamento em bateladas num sistema de lodos ativados em duas proporções volumétricas distintas (2,5 e 5%) combinadas com esgoto sanitário (97,5 e 95%, respectivamente). Para controle e possível análise na eficiência posterior, foram realizados também ensaios com lixiviado bruto (5% de lixiviado bruto e 95% de esgoto sanitário) e apenas esgoto sanitário (100%). Em síntese, foram obtidos valores de

remoção de DQO de: 75% em condição 100% esgoto sanitário, 64% com adição 2,5% de lixiviado eletro-oxidado, 57% com adição de 5% de lixiviado eletro-oxidado e 38% com adição de 5% de lixiviado bruto, de COT nos valores de 56, 52, 47 e 37%, respectivamente. Ainda foram obtidos os valores de DBO; de forma análoga, os valores médios obtidos na remoção em cada reator foram de 91, 87, 64 e 24%, respectivamente.

Pode ser observado que os valores obtidos na remoção quando utilizada a mesma proporção volumétrica de lixiviado, bruto ou pré-tratado por eletro-oxidação, são em todos os parâmetros supracitados maiores para os ensaios com afluente eletro-oxidado, o que poderia indicar que a remoção é facilitada no processo e um efluente de melhor qualidade seria gerado. De forma geral, pelos valores de remoção de DBO, quando operado o sistema com adição de lixiviado bruto tem um valor médio de 24%; porém esse valor sobe quando a adição de efluente eletro-oxidado foi realizada, obtendo então 64% de remoção.

O processo conjunto (eletro-oxidação seguido de lodos ativados operados em bateladas) obteve resultados médios de remoção da demanda química de oxigênio e altos valores quando considerada a remoção da demanda bioquímica de oxigênio consumida pelos microrganismos.

Resumidamente, as conclusões obtidas a partir deste estudo foram que:

- Apesar de se tratar de um estudo preliminar, em escala de bancada e operação em bateladas, a combinação entre tratamento eletroquímico e tratamento biológico neste estudo apresentou boa eficiência e resultados expressivos quanto à remoção de matéria orgânica;
- O tratamento eletroquímico pode ser considerado uma alternativa viável para tratar o lixiviado, porém deve ser mais profundamente estudado no Brasil quanto à possível geração de compostos não desejáveis e quanto à interação entre efluente eletro-oxidado e esgoto sanitário, caso a combinação entre tratamentos seja cogitada;
- O anodo DDB se mostrou mais eficiente para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário coletado no município de São Carlos;
- Houve um expressivo e desejável aumento de biodegradabilidade do lixiviado após a aplicação de eletro-oxidação.

## 7 RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- No caso do lixiviado de aterro sanitário, percebe-se uma dificuldade no tratamento motivada pela ausência de dados de caracterização mais aprofundada. Para trabalhos futuros, recomenda-se que sejam realizadas análises de caracterização complementares, em especial quanto às substâncias húmicas, DQO inerte, biodegradabilidade aeróbia e distribuição de massa molar. A realização de tal caracterização permitiria entender mais profundamente os mecanismos que podem ocorrer no lixiviado ao longo de diferentes tratamentos e, portanto, variados tratamentos poderiam ser otimizados de forma conclusiva.
- Análises mais conclusivas precisam ser realizadas para que seja mais bem analisada a etapa de verificação do aumento da biodegradabilidade do afluente ao ensaio eletroquímico e sua aplicação no sistema biológico aerado dos lodos ativados.
- Ensaios com estes (DDB e DSA) e outros eletrodos poderiam ser realizados para verificar a eficiência e tempo de vida útil de cada material, quando aplicada a eletro-oxidação para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário.
- Ensaios com outras densidades de correntes poderiam ser realizados para checar o comportamento de degradação do lixiviado de aterro sanitário.



## 8 REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 8419**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos - Procedimento (Corrigida em 1996). Rio de Janeiro, 1992. 7 p.

\_\_\_\_\_. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

\_\_\_\_\_. **NBR 13896**: Aterros de resíduos não perigosos - Critérios para projeto, implantação e operação. Rio de Janeiro, 1997. 12 p.

ABRELPE. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil. **Associação Brasileira Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais**, 2011.

ALBUQUERQUE, E. M. **Avaliação do tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto sanitário em sistema de lodos ativados**. 2012. 278 f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

AMARAL, M. C. S. **Caracterização de lixiviados empregando parâmetros coletivos e identificação de compostos**. 2007. 231 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

ANGLADA, Á.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 12, p. 1747-1755, Dec. 2009a.

\_\_\_\_\_. Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 6, p. 2035-2040, Mar. 15 2009b.

ANGLADA, Á.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I.; MANTZAVINOS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products. **Water Research**, v. 45, n. 2, p. 828-838, Jan. 2011a.

\_\_\_\_\_. Treatment of municipal landfill leachate by catalytic wet air oxidation: Assessment of the role of operating parameters by factorial design. **Waste Management**, v. 31, n. 8, p. 1833-1840, Aug. 2011b.

ANGLADA, Á.; URTIAGA, A. M.; ORTIZ, I. Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 729-735, Sep. 15 2010.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: 2005. p.

AQUINO, S. F. D.; SILVA, S. D. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, p. 295-304, 2006.

BAGASTYO, A. Y.; BATSTONE, D. J.; RABAEY, K.; RADJENOVIC, J. Electrochemical oxidation of electro dialysed reverse osmosis concentrate on Ti/Pt–IrO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>–Sb and boron-doped diamond electrodes. **Water Research**, v. 47, n. 1, p. 242-250, 2013.

BARKER, D. J.; MANNUCCHI, G. A.; SALVI, S. M. L.; STUCKEY, D. C. Characterisation of soluble residual chemical oxygen demand (COD) in anaerobic wastewater treatment effluents. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2499-2510, Aug. 1999.

BASHIR, M. J. K.; ISA, M. H.; KUTTY, S. R. M.; BIN AWANG, Z.; AZIZ, H. A.; MOHAJERI, S.; FAROOQI, I. H. Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation. **Waste Management**, v. 29, n. 9, p. 2534-2541, Sept. 2009.

BERGMANN, M. E. H.; ROLLIN, J. Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes. **Catalysis Today**, v. 124, n. 3-4, p. 198-203, June 30 2007.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Carlos, SP: EESC-USP, 1999. 120 p.

BINGEMER, H. G.; CRUTZEN, P. J. The production of methane from solid wastes. **Journal of Geophysical Research**, v. 92, n. D2, p. 2181-2187, 1987.

BOCCHICLIERI, M. M. **A influência do recebimento de chorume dos aterros sanitários da região metropolitana de São Paulo nas estações de tratamento de esgotos do sistema integrado**. 2005. 177 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

BOHDZIEWICZ, J.; BODZEK, M.; GÓRSKA, J. Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 7, p. 641-646, 2001.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Seção 1, p. 3.

BU, L.; WANG, K.; ZHAO, Q.-L.; WEI, L.-L.; ZHANG, J.; YANG, J.-C. Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1-3, p. 1096-1105, 2010.

BULL, P. S.; EVANS, J. V.; WECHSLER, R. M.; CLELAND, K. J. Biological technology of the treatment of leachate from sanitary landfills. **Water Research**, v. 17, n. 11, p. 1473-1481, 1983.

CABEZA, A.; URTIAGA, A.; RIVERO, M.-J.; ORTIZ, I. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 3, p. 715-719, 2007.

CABEZA, A.; URTIAGA, A. M.; ORTIZ, I. Electrochemical treatment of landfill leachates using a boron-doped diamond anode. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 5, p. 1439-1446, Feb. 28 2007.

CAMPOS, F. **Lixiviado de aterro sanitário, impactos e alternativas de tratamento** Notícia da revista TAE, especializada em tratamento de água e efluentes, publicada em 5 de dezembro de 2011. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/noticiaInt.asp?id=3356>>. Acesso em: 30 ago. 2013.

CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Modeling of wastewater electro-oxidation processes part I. General description and application to inactive electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 9, p. 1915-1922, Apr. 1 2004.

CAÑIZARES, P.; PAZ, R.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 1, p. 410-420, 2009.

CASTRO, M. C. A. A. **Avaliação de um sistema australiano de lagoas no tratamento conjunto de esgoto sanitário e líquidos percolados gerados em aterro sanitário**. 2001. 214 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

CHEN, G. H. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11-41, July 15 2004.

CHENG, H.; HU, Y. Municipal solid waste (MSW) as a renewable source of energy: Current and future practices in China. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 3816-3824, 2010.

CHEREMISINOFF, N. P. Landfill operations and gas energy recovery. In: CHEREMISINOFF, N. P. (Ed.). **Handbook of Solid Waste Management and Waste Minimization Technologies**. Burlington: Butterworth-Heinemann, 2003. cap. 4, p. 96-129.

CHIANG, L. C.; CHANG, J. E.; CHUNG, C. T. Electrochemical oxidation combined with physical-chemical pretreatment processes for the treatment of refractory landfill leachate. **Environmental Engineering Science**, v. 18, n. 6, p. 369-379, Nov.-Dec. 2001.

CHIANG, L. C.; CHANG, J. E.; WEN, T. C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 671-678, 1995.

CHRISTENSEN, T. H.; COSSU, R.; STENMANN, R. Landfill Leachate: an introduction. In: CHRISTENSEN, T. H.; COSSU, R.; STEGMANN, R. (Ed.). **Landfilling of Waste**: Chapman & Hall - E&FN SPON, 1992. p. 1-16.

CHU, L. M.; CHEUNG, K. C.; WONG, M. H. Variations in the Chemical-Properties of Landfill Leachate. **Environmental Management**, v. 18, n. 1, p. 105-117, Jan.-Feb. 1994.

CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005. 27 p.

\_\_\_\_\_. **Resolução nº 397, de 7 de abril de 2008:** Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA no 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. 2008. 3 p.

\_\_\_\_\_. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011:** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. 2011. 9 p.

CONTRERA, R. C. **Tratamento de lixiviados de aterros sanitários em sistema de reatores anaeróbio e aeróbio operados em batelada sequencial.** 2008. 731 f. Tese (Doutorado em Hidráulica de Saneamento). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

COSSU, R.; POLCARO, A. M.; LAVAGNOLO, M. C.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; RENOLDI, F. Electrochemical treatment of landfill leachate: Oxidation at Ti/PbO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> anodes. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 22, p. 3570-3573, Nov. 15 1998.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. **Waste Management**, v. 27, n. 3, p. 380-388, 2007.

DI IACONI, C. Biological treatment and ozone oxidation: Integration or coupling? **Bioresource Technology**, v. 106, p. 63-68, 2012.

DI IACONI, C.; RAMADORI, R.; LOPEZ, A. Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate. **Biochemical Engineering Journal**, v. 31, n. 2, p. 118-124, 2006.

EDUARDO, J. **Avaliação das características microbiológicas e físico-químicas do lixiviado (chorume) no processo de tratamento do Aterro Metropolitano de Gramacho (Rj – Brasil).** 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

EHRIG, H. J. Quality and Quantity of Sanitary Landfill Leachate. **Waste Management & Research**, v. 1, p. 53-68, 1983.

\_\_\_\_\_. Treatment of sanitary landfill leachate: Biological treatment. **Waste Management & Research**, v. 2, n. 2, p. 131-152, 1984.

FACCHIN, J. M. J.; COLOMBO, M. C. R.; S., C. S. L.; REICHERT, G. A. Avaliação do tratamento combinado do esgoto e lixiviado de aterro sanitário na ETE Lami (Porto Alegre) após o primeiro ano de operação. Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000, Porto Alegre - RS.

FERNANDES, A.; PACHECO, M. J.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. Anodic oxidation of a biologically treated leachate on a boron-doped diamond anode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199-200, p. 82-87, 2012.

FERNANDES, A.; SANTOS, D.; PACHECO, M. J.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. Nitrogen and organic load removal from sanitary landfill leachates by anodic oxidation at Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>, Ti/Pt/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Si/BDD. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148–149, p. 288-294, 2014.

FERREIRA, J. A.; CANTANHEDE, A. L. G.; LEITE, V. L.; BILA, D. M.; CAMPOS, J. C.; YOKOYAMA, L.; FIGUEIREDO, I. C.; MANNARINO, C. F.; SANTOS, A. S.; FRANCO, R. S. O.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T. Tratamento combinado de lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos com esgoto sanitário. In: GOMES, L. P. (Ed.). **Resíduos sólidos: Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Petrópolis, RJ: SERMOGRAF, 2009. cap. 8, p. 245-293. (PROSAB 5).

FERREIRA, J. A.; GIORDANO, G.; RITTER, E.; ROSSO, T. C. A.; CAMPOS, J. C.; LIMA, P. Z. M. Uma revisão das técnicas de tratamento de chorume e a realidade do Estado do Rio de Janeiro. 21<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001, João Pessoa- PB.

FERREIRA, J. A.; MANNARINO, F. C.; MOREIRA, C. J.; ARIASM, L. R. A.; BILA, M. D. Avaliação da eficiência do tratamento combinado de lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos em estações de tratamento de esgoto usando ensaios ecotoxicológicos - estudo de casos. 24<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007, Belo Horizonte, MG.

FRASCARI, D.; BRONZINI, F.; GIORDANO, G.; TEDIOLI, G.; NOCENTINI, A. Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p. 335-343, Jan. 2004.

FRYDA, M.; MATTHÉE, T.; MULCAHY, S.; HAMPEL, A.; SCHÄFER, L.; TRÖSTER, I. Fabrication and application of Diachem® electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 10-11, p. 1950-1956, 2003.

GEENENS, D.; BIXIO, B.; THOEYE, C. Combined ozone-activated sludge treatment of landfill leachate. **Water science and technology**, v. 44, n. 2-3, p. 359-365, 2001.

GOURDON, R.; COMEL, C.; MARTEL-NAQUIN, P.; VERON, J. Validation of a protocol for kinetic study of VFA removal under simulated conditions of landfill leachate treatment on anaerobic filter. **Water Research**, v. 26, n. 7, p. 927-935, 1992.

GUPTA, S. K.; SINGH, G. Assessment of the efficiency and economic viability of various methods of treatment of sanitary landfill leachate. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 135, n. 1-3, p. 107-117, Dec. 2007.

HAFEZ, H.; NAKHLA, G.; EL NAGGAR, H. An integrated system for hydrogen and methane production during landfill leachate treatment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 10, p. 5010-5014, 2010.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 355-367, 2005.

INCE, M.; SENTURK, E.; ONKAL ENGIN, G.; KESKINLER, B. Further treatment of landfill leachate by nanofiltration and microfiltration–PAC hybrid process. **Desalination**, v. 255, n. 1–3, p. 52-60, 2010.

IPT/CEMPRE. **Lixo municipal: Manual de gerenciamento integrado**. 2. ed. São Paulo: CEMPRE, 2000. 370 p.

JENKINS, D.; RICHARD, M. G.; DAIGGER, G. T. **Manual on the causes and control of activated sludge bulking, foaming and other solids separation problems**. 3. ed. Estados Unidos: Lewis Publishers Inc, 2003. p.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos** 4. ed. Rio de Janeiro: SEGRAC, 2005. 932 p.

KAPALKA, A.; FOTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 1, p. 7-16, Jan. 2008.

KETTUNEN, R. H.; HOILIJOKI, T. H.; RINTALA, J. A. Anaerobic and sequential anaerobic-aerobic treatments of municipal landfill leachate at low temperatures. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 1, p. 31-40, 1996.

KETTUNEN, R. H.; RINTALA, J. A. Performance of an on-site UASB-reactor treating leachate at low temperature. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 537-546, Mar. 1998.

KHERADMAND, S.; KARIMI-JASHNI, A.; SARTAJ, M. Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system. **Waste Management**, v. 30, n. 6, p. 1025-1031, 2010.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1-3, p. 80-100, Feb. 28 2006.

LACASA, E.; LLANOS, J.; CANIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrochemical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 66-71, Mar. 1 2012.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JÚNIOR, W. R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de fenton. **Revista Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 2, 2006.

LEI, Y. M.; SHEN, Z. M.; HUANG, R. H.; WANG, W. H. Treatment of landfill leachate by combined aged-refuse bioreactor and electro-oxidation. **Water Research**, v. 41, n. 11, p. 2417-2426, June 2007.

LEITE, W. C. A.; PUGLIESI, E.; CASTRO, M. C. A. A.; SCHALCH, V. Requirements for environmentally permitting areas for land fills in Brazil: the experience of the Município de São Carlos, SP VII Congresso de Meio Ambiente, 2012, Universidade Nacional da Plata.

LEMA, J. M.; MENDEZ, R.; BLAZQUEZ, R. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. **Water, air and soil pollution**, v. 40, n. 3-4, p. 223-250, 1988.

LI, X.; SONG, J.; GUO, J.; WANG, Z.; FENG, Q. Landfill leachate treatment using electrocoagulation. **Procedia Environmental Sciences**, v. 10, Part B, n. 0, p. 1159-1164, 2011.

LI, X. Z.; ZHAO, Q. L.; HAO, X. D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Waste Management**, v. 19, n. 6, p. 409-415, 1999.

LI, Z.; YUAN, S.; QIU, C.; WANG, Y.; PAN, X.; WANG, J.; WANG, C.; ZUO, J. Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 174-182, 2013.

LIN, S. H.; CHANG, C. C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4243-4249, 2000.

MADONI, P.; DAVOLI, D.; CHIERICI, E. Comparative analysis of the activated sludge microfauna in several sewage treatment works. **Water Research**, v. 27, n. 9, p. 1485-1491, 1993.

MARQUES, E. V.; CARDOSO, F. K.; FONSECA, S. P. P.; AZEVEDO, S. G. Tratamento conjunto do líquido lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico no processo de lodos ativados convencional. X Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2010, Maceió - AL.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ANDRADE, L. S. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. **Química Nova**, v. 34, p. 850-858, 2011.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324-1340, 2006.

MONTEIRO, L. V. **Estudo da tratabilidade do lixiviado de aterro sanitário pelos processos oxidativos avançados foto-Fenton, ozônio e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio**. 2012. 211 f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

MORAES, P. B.; BERTAZZOLI, R. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. **Chemosphere**, v. 58, n. 1, p. 41-46, Jan. 2005.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 207 f. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. 2010. 262 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

MORRIS, J. W. F.; VASUKI, N. C.; BAKER, J. A.; PENDLETON, C. H. Findings from long-term monitoring studies at MSW landfill facilities with leachate recirculation. **Waste Management**, v. 23, n. 7, p. 653-666, 2003.

NAUMCZYK, J.; SZPYRKOWICZ, L.; ZILIO-GRANDI, F. Electrochemical treatment of textile wastewater. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 11, p. 17-24, 1996.

NECZAJ, E.; OKONIEWSKA, E.; KACPRZAK, M. Treatment of landfill leachate by sequencing batch reactor. **Desalination**, v. 185, n. 1-3, p. 357-362, 2005.

NGO, H.-H.; GUO, W.; XING, W. **Applied technologies in municipal solid waste landfill leachate treatment**: UNESCO - Encyclopedia of life support system. 2011.

NORMA, D.; FERNANDES, A.; CIRÍACO, L.; PACHECO, M. J.; LOPES, A. Electrocoagulation and Anodic Oxidation as a Complement of Biological Treatment of Sanitary Landfill Leachates. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 30, p. 281-294, 2012.

OZKAYA, B.; DEMIR, A.; BILGILI, M. S. Mathematical simulation and long-term monitoring of leachate components from two different landfill cells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1-3, p. 32-39, July 31 2006.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541-6569, Dec. 2009.

PANIZZA, M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate – Comparison between Ti–Ru–Sn ternary oxide, PbO<sub>2</sub> and boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 90, n. 4, p. 1455-1460, 2013.

PARKER, D. S.; KINNEAR, D. J.; WAHLBERG, E. J. Review of folklore in design and operation of secondary clarifiers. **Journal of Environmental Engineering**, v. 127, n. 6, p. 476-484, June 2001.

PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; MÉNDEZ-TOVAR, M.; GUERRA-SANCHEZ, R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; NAVA, J. L. A brief review on environmental application of boron doped diamond electrodes as a new way for electrochemical incineration of synthetic dyes. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2012, p. 1-18, 2012.

PEREIRA, G. F. **Detecção e degradação eletroquímica do bisfenol A utilizando eletrodos de diamante dopado com boro**. 2011. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

PETERS, T. A. A. Purification of landfill leachate with membrane filtration (Reprinted from Proceedings of the Sixth International Landfill Symposium, 1997). **Filtration & Separation**, v. 35, n. 1, p. 33-36, Jan.-Feb. 1998.

PI, K. W.; LI, Z.; WAN, D. J.; GAO, L. X. Pretreatment of municipal landfill leachate by a combined process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, n. 3, p. 191-196, 2009.



PIATKIEWICZ, W.; BIEMACKA, E.; SUCHECKA, T. A polish study: treating landfill leachate with membranes. **Filtration & Separation**, v. 38, n. 6, p. 22-26, 2001.

QUAN, X.; CHENG, Z.; CHEN, B.; ZHU, X. Electrochemical oxidation of recalcitrant organic compounds in biologically treated municipal solid waste leachate in a flow reactor. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 10, p. 2023-2030, 2013.

RAFIZUL, I. M.; ALAMGIR, M. Characterization and tropical seasonal variation of leachate: Results from landfill lysimeter studied. **Waste Management**, v. 32, n. 11, p. 2080-2095, Nov. 2012.

RAO, N. N.; ROHIT, M.; NITIN, G.; PARAMESWARAN, P. N.; ASTIK, J. K. Kinetics of electrooxidation of landfill leachate in a three-dimensional carbon bed electrochemical reactor. **Chemosphere**, v. 76, n. 9, p. 1206-1212, Aug. 2009.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, Feb. 11 2008a.

RENOU, S.; POULAIN, S.; GIVAUDAN, J. G.; MOULIN, P. Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation-prefiltration-reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 313, n. 1-2, p. 9-22, Apr. 10 2008b.

REZENDE, L. G. P.; PRADO, V. M. D.; ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; LANZA, M. R. V. Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de fluxo. **Química Nova**, v. 33, p. 1088-1092, 2010.

ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**, v. 32, p. 354-358, 2009.

RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Civil). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

SALEM, Z.; HAMOURI, K.; DJEMAA, R.; ALLIA, K. Evaluation of landfill leachate pollution and treatment. **Desalination**, v. 220, n. 1-3, p. 108-114, 2008.

SERRANO, K.; MICHAUD, P. A.; COMNINELLIS, C.; SAVALL, A. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 4, p. 431-436, 2002.

SHEN, F.; CHEN, X.; GAO, P.; CHEN, G. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 3-6, p. 987-993, 2003.

SILVA, D. D. **Remoção biológica do nitrogênio pela via curta de lixiviado de aterro sanitário operando um reator em bateladas sequenciais (SBR)**. 2009a. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

SILVA, F. B. **Tratamento combinado de lixiviados de aterros sanitários**. 2009b. 117 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

SOUTO, G. A. B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping")**. 2009. 371 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

STROKACH, P. P. **Electrochem. Ind. Process. Bio.**, v. 55, p. p. 375, 1975.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2129-2136, June 2001.

TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A.; SAMARAS, P. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. **Chemosphere**, v. 53, n. 7, p. 737-744, Nov. 2003.

TAUCHERT, E.; SCHNEIDER, S.; DE MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Photochemically-assisted electrochemical degradation of landfill leachate. **Chemosphere**, v. 64, n. 9, p. 1458-1463, Aug. 2006.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D.; METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4. ed. McGraw-Hill Education, 2003. 1819 p.

TIMUR, H.; ÖZTURK, I. Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate. **Water Research**, v. 33, n. 15, p. 3225-3230, 1999.

\_\_\_\_\_. Anaerobic treatment of leachate using sequencing batch reactor and hybrid bed filter. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 6-7, p. 501-508, 1997.

TORRES, P.; RODRIGUEZ, J. A.; BARBA, L. E.; MARMOLEJO, L. F.; PIZARRO, C. A. Combined treatment of leachate from sanitary landfill and municipal wastewater by UASB reactors. **Water Science and Technology**, v. 60, n. 2, p. 491-495, 2009.

TSAI, C. T.; LIN, S. T.; SHUE, Y. C.; SU, P. L. Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. **Water Research**, v. 31, n. 12, p. 3073-3081, 1997.

TURETTA, L. **Estudo da tratabilidade de efluente de reator anaeróbio e lixiviado de aterro sanitário utilizando o processo de lodos ativados**. 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

TURRO, E.; GIANNIS, A.; COSSU, R.; GIDARAKOS, E.; MANTZAVINOS, D.; KATSAOUNIS, A. Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 460-465, 2011.

- URTIAGA, A.; ORTIZ, I.; ANGLADA, Á.; MANTZAVINOS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Kinetic modeling of the electrochemical removal of ammonium and COD from landfill leachates. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 42, n. 9, p. 779-786, Sept. 2012.
- URTIAGA, A.; RUEDA, A.; ANGLADA, Á.; ORTIZ, I. Integrated treatment of landfill leachates including electrooxidation at pilot plant scale. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1530-1534, July 30 2009.
- VALLEJO, M.; SAN ROMÁN, M. F.; IRABIEN, A.; ORTIZ, I. Comparative study of the destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during Fenton and electrochemical oxidation of landfill leachates. **Chemosphere**, v. 90, n. 1, p. 132-138, 2013.
- VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projetos e operação**. Campina Grande: Epgraf, 1999. 472 p.
- VAZOLLÉR, R. F.; GARCÍA, M. D. L. A. R.; GARCIA, A. D.; CONCEIÇÃO, J. D. **Microbiologia de lodos ativados**: CETESB Série Manuais. São Paulo, 1989. 23 p.
- VELI, S.; ÖZTÜRK, T.; DIMOGLO, A. Treatment of municipal solid wastes leachate by means of chemical- and electro-coagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 1, p. 82-88, 2008.
- VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, A.; VON ROHR, P. R. The mean oxidation number of carbon (MOC) - a useful concept for describing oxidation processes. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2689-2702, 2000.
- VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG. Belo Horizonte, MG: SEGRAC, 2002. 415 p.
- WANG, X.; HAN, J.; CHEN, Z.; JIAN, L.; GU, X.; LIN, C.-J. Combined processes of two-stage Fenton-biological anaerobic filter–biological aerated filter for advanced treatment of landfill leachate. **Waste Management**, v. 32, n. 12, p. 2401-2405, 2012.
- WEINER, R. F.; MATTHEWS, R. A. Solid Waste Disposal. In: WEINER, R. F.; MATTHEWS, R. A. (Ed.). **Environmental Engineering**. 4. ed. Burlington: Butterworth-Heinemann, 2003. cap. 13, p. 263-271.
- WENDLAND, E.; MARIN, I. S. P. Contaminação de águas subterrâneas. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. (Ed.). **Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p. 269-294.
- WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J. V. Landfill leachate treatment methods: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 51-61, Apr. 2006.
- WOODARD; CURRAN. Solid waste treatment and disposal. In: WOODARD; CURRAN (Ed.). **Industrial Waste Treatment Handbook**. 2. ed. Burlington: Butterworth-Heinemann, 2006. cap. 9, p. 363-408.

WU, J. J.; WU, C.-C.; MA, H.-W.; CHANG, C.-C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 997-1003, 2004.

WU, Y.; ZHOU, S.; YE, X.; CHEN, D.; ZHENG, K.; QIN, F. Transformation of pollutants in landfill leachate treated by a combined sequence batch reactor, coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter technology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 89, n. 2, p. 112-120, 2011.

YANG, J.; JIA, J. P.; LIAO, J.; WANG, Y. L. Removal of fulvic acid from water electrochemically using active carbon fiber electrode. **Water Research**, v. 38, n. 20, p. 4353-4360, Dec. 2004.

ZHAO, G. H.; PANG, Y. N.; LIU, L.; GAO, J. X.; LV, B. Y. Highly efficient and energy-saving sectional treatment of landfill leachate with a synergistic system of biochemical treatment and electrochemical oxidation on a boron-doped diamond electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1-3, p. 1078-1083, July 15 2010.

ZIYANG, L.; YOUCAI, Z.; TAO, Y.; YU, S.; HUILI, C.; NANWEN, Z.; RENHUA, H. Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 10, p. 3385-3391, 2009.

## **APÊNDICE A – ANÁLISES DE METAIS (ENSAIOS ELETROQUÍMICOS)**

**Tabela A.1** – Valores de metais analisados em alguns dos ensaios de eletro-oxidação realizados.

Efluente	Metais (mg L <sup>-1</sup> )							
	Zn	Pb	Cd	Ni	Fe	Mn	Cu	Cr
Lixiviado bruto	0,407	0,220	0,090	0,597	4,860	0,159	0,099	0,399
Lixiviado bruto	0,328	0,110	0,063	0,535	4,091	0,134	0,109	0,514
Lixiviado bruto	0,440	0,130	0,111	0,590	4,152	0,047	0,106	0,330
Lixiviado bruto	0,423	0,210	0,088	0,590	4,773	0,138	0,090	0,406
Lixiviado pré-tratado air stripping	0,682	0,430	0,098	0,491	2,149	0,043	0,584	0,189
Lixiviado pré-tratado air stripping	0,889	<0,010	<0,0006	0,542	2,711	0,037	1,083	0,062
Lixiviado pré-tratado air stripping	0,765	0,415	0,091	0,515	2,458	0,040	0,789	0,088
Condição A	0,869	<0,010	0,038	0,414	2,316	0,042	0,796	0,322
Condição B	0,248	0,31	0,096	0,538	1,74	0,075	0,126	1,072
Condição B	0,806	<0,010	<0,0006	0,445	2,311	0,035	0,713	0,292
Condição B	0,324	<0,010	0,045	0,371	1,474	0,143	0,036	0,472
Condição C	0,204	0,17	0,092	0,501	1,4	0,064	0,071	0,641
Condição C	0,302	<0,01	<0,0006	0,509	3,180	0,094	0,093	0,309
Condição D	0,306	0,460	0,090	0,516	3,010	0,110	0,070	0,926
Condição D	0,235	0,42	0,096	0,438	1,612	0,035	0,065	0,211
Condição E	0,295	0,410	0,074	0,477	3,224	0,114	0,108	0,610
Condição F	1,603	0,55	0,111	0,67	2,872	0,055	1,153	0,223